

THESES DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

par

Philippe KUPECEK

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

Sujets : 1^{re} THESE : Fréquences théoriques des transitions de rotation pure et de vibration -
rotation pour les molécules à symétrie quaternaire et les molécules linéaires .

2^{de} THESE : Propositions données par la Faculté .

soutenues le 31 Janvier 1970 devant la commission d'examen

MM. R. DAUDEL

Président

G. AMAT

M. BERNARD

} Examineurs

Me G. TARRAGO

Invitée

THESES DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

par

Philippe KUPECEK

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

Sujets : 1^{re} THESE : Fréquences théoriques des transitions de rotation pure et de vibration -
rotation pour les molécules à symétrie quaternaire et les molécules linéaires.

2^e THESE : Propositions données par la Faculté.

soutenues le 31 Janvier 1970 devant la commission d'examen

MM. R. DAUDEL

Président

G. AMAT

M. BERNARD

}

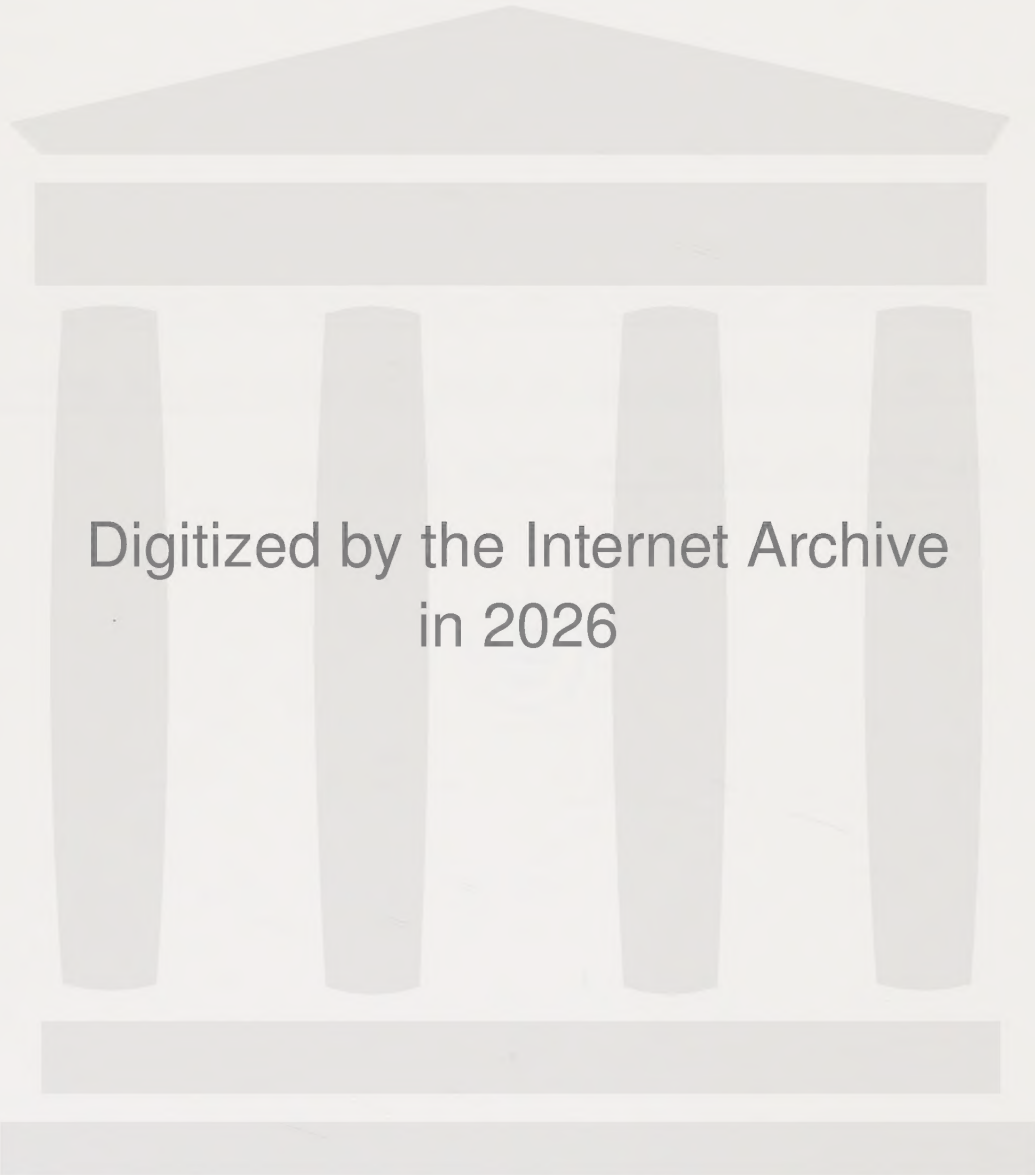
Examineurs

Me G. TARRAGO

Invitée



FREQUENCES THEORIQUES DES TRANSITIONS DE ROTATION PURE
ET DE VIBRATION-ROTATION POUR LES MOLECULES A SYMETRIE
QUATERNAIRE ET LES MOLECULES LINEAIRES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551528_0061

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : LES MOLECULES A SYMETRIE QUATERNAIRE

CHAPITRE I : LE PRINCIPE DU CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION DES MOLECULES POLYATOMIQUES

- 1) - L'hamiltonien quantique
- 2) - Le développement en série de l'hamiltonien
- 3) - La diagonalisation partielle de l'hamiltonien par trans-
formation de contact

CHAPITRE II: L'APPLICATION AUX MOLECULES A SYMETRIE QUATERNAIRE

- 1) - L'écriture de la matrice hamiltonienne $[H^\dagger]$
 - a) - L'ordre de grandeur des contributions à l'énergie des éléments matriciels
 - b) - Les éléments matriciels de $[H^\dagger]$ pour les molécules à symétrie quaternaire
- 2) - L'étude des propriétés de symétrie dans les groupes C_{4v}
et D_{2d}
 - a) - Les opérations de symétrie

- b) - Les types de symétrie des fonctions d'onde
- c) - quelques relations existant entre les éléments matriciels
- 3) - Les niveaux d'énergie des molécules à symétrie quaternaire

CHAPITRE III - LES FREQUENCES THEORIQUES DES TRANSITIONS DE ROTATION PURE ET DE VIBRATION-ROTATION POUR LES MOLECULES A SYMETRIE QUATERNAIRE

- 1) - Les règles de sélection régissant les transitions dipolaires électriques
 - a) - Règles de sélection en vibration-rotation
 - b) - Règles de sélection en rotation pure
- 2) - Les fréquences des transitions dans les spectres de rotation pure
- 3) - Les fréquences des transitions dans les spectres de vibration-rotation

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES LINEAIRES

CHAPITRE I : LA MOLECULE LINEAIRE CONSIDEREE COMME UNE MOLECULE A SYMETRIE AXIALE PARTICULIERE

CHAPITRE II : LES NIVEAUX D'ENERGIE DE LA MOLECULE LINEAIRE

CHAPITRE III : LES FREQUENCES THEORIQUES DES TRANSITIONS DE
ROTATION PURE ET DE VIBRATION-ROTATION, POUR LES MOLECULES
LINEAIRES

- 1) - Les règles de sélection régissant les transitions
dipolaires électriques
- 2) - Les fréquences des transitions dans les spectres
de rotation pure
- 3) - Les fréquences des transitions dans les spectres de
vibration-rotation

CONCLUSION

INTRODUCTION

H.H.NIELSEN [1] a pour la première fois effectué un calcul théorique jusqu'au second ordre, donnant les niveaux d'énergie d'une molécule polyatomique quelconque. Cependant, ces résultats se sont avérés insuffisants pour interpréter certains effets que les techniques expérimentales ont permis d'atteindre. Le calcul a été continué en tenant compte de contributions d'ordre supérieur. M.GOLDSMITH, G.AMAT et H.H.NIELSEN [2] ont établi un formalisme qui permet de calculer pour n'importe quelle molécule les niveaux d'énergie jusqu'à des ordres élevés d'approximation. Cette étude a été utilisée par S.MAES [3] pour interpréter des effets du troisième ordre, pour des types particuliers de molécules. Plus récemment, utilisant les travaux de S.K.KURTZ [4], G.TARRAGO [5] effectuait le calcul des énergies de vibration-rotation jusqu'au 4ème ordre pour les molécules à symétrie ternaire, celles-ci étant les plus étudiées expérimentalement des toupies symétriques. L'orientation de certaines expériences actuelles, en particulier l'obtention récente de spectres infrarouges à haute résolution

de l'allène $C_3 H_4$ [6] [7] nous a alors suggéré d'effectuer le calcul des énergies de vibration-rotation jusqu'au quatrième ordre pour les molécules du type de l'allène et plus généralement pour les molécules possédant un axe de symétrie principal d'ordre 4 . Les groupes de symétrie les plus courants de ces molécules sont en fait C_{4v} (hexafluorures de soufre monosubstitués : $SF_5 Cl$, $SF_5 Br$; pentafluorures d'halogènes : $Cl F_5$, $Br F_5$, IF_5 ; composés fluorés du xénon : $Xe F_4$, $OXe F_4$) et D_{2d} (allène, allène- d_4) Dans ce dernier groupe les molécules, n'ayant pas de moment dipolaire permanent, n'ont pas de spectre de rotation pure.

D'autre part, l'étude des molécules linéaires peut, sous certaines conditions, être effectuée en utilisant le formalisme de M.GOLDSMITH, G.AMAT et H.H.NIELSEN. Il nous a alors paru souhaitable de l'incorporer dans ce travail afin de constituer avec la thèse de G.TARRAGO un ensemble permettant l'étude des spectres des molécules les plus courantes possédant un axe privilégié (axe d'ordre 3, 4 ou ∞).

La première partie de ce travail est consacrée aux molécules à symétrie quaternaire.

Dans le premier chapitre, nous rappelons les

grandes lignes du calcul effectué par M.GOLDSMITH, G.AMAT et H.H.NIELSEN . On écrit l'hamiltonien H du système en mécanique quantique. L'équation aux valeurs propres $H \Psi = E \Psi$ étant insoluble, on développe H en série, ce qui amène certaines remarques sur la validité des calculs futurs. Ensuite, on soumet l'hamiltonien à des transformations de contact particulières et l'on obtient un hamiltonien $H^\dagger$, valable pour une molécule polyatomique quelconque, en l'absence de résonance accidentelle. On utilise alors une représentation matricielle des opérateurs, symbolisant par $[H^\dagger]$ la matrice associée à l'opérateur hamiltonien $H^\dagger$. Pour un calcul du quatrième ordre, $[H^\dagger]$ peut être considéré comme diagonal par rapport aux nombres quantiques ν_s de vibration. Par contre il n'est pas diagonal par rapport aux nombres quantiques K et $l_t, l_t, \dots$ caractérisant respectivement les projections sur l'axe moléculaire du moment angulaire total et des moments angulaires internes dûs aux vibrations doublement dégénérées $\nu_t, \nu_t, \dots$. Enfin, en l'absence de champ extérieur, la matrice hamiltonienne est diagonale par rapport aux nombres quantiques J caractérisant le moment angulaire total et

M , caractérisant l'orientation de ce moment dans l'espace.

Le travail que nous nous proposons d'effectuer dans le second chapitre est de diagonaliser par rapport aux nombres quantiques K et l_t l_t , ... la matrice hamiltonienne $[H^\dagger]$ dans le cas des molécules à symétrie quaternaire. Pour ce faire, il est nécessaire d'étudier avec soin l'importance qu'il convient d'attribuer à un élément matriciel donné. De plus, nous simplifions de manière notable l'écriture de la matrice $[H^\dagger]$ en utilisant une règle générale établie par G. AMAT. Ceci fait, nous devons écrire la matrice $[H^\dagger]$ sous une forme complètement réduite avant de la diagonaliser. Cette réduction se fait en utilisant un système de fonctions de base que nous définissons après une étude des propriétés de symétrie des molécules des groupes C_{4v} et D_{2d} . Cette étude permet aussi de faire apparaître certaines relations simples entre les éléments matriciels de $[H^\dagger]$. A la fin de ce second chapitre, nous considérons certains états vibrationnels pour lesquels nous diagonalisons après réduction la matrice $[H^\dagger]$. Nous obtenons alors l'expression des niveaux d'énergie de vibration-rotation.

Dans le troisième chapitre, nous établissons

d'abord les règles de sélection dans les groupes C_{4v} et D_{2d} pour les transitions dipolaires électriques de vibration-rotation et de rotation pure. Nous calculons enfin :

- pour les molécules du groupe C_{4v} : les fréquences des transitions de rotation pure dans deux types d'états vibrationnels ; les résultats s'appliquent alors immédiatement aux fréquences des transitions dans l'état vibrationnel de base et dans un état où, en plus de vibrations non dégénérées, une vibration dégénérée est excitée par un quantum " .

- pour les molécules des groupes C_{4v} et D_{2d} : les fréquences des transitions de vibration-rotation entre des états vibrationnels variés, avec comme cas particuliers les fréquences dans les bandes fondamentales non dégénérées et doublement dégénérées, ainsi qu'un certain nombre d'harmoniques, de bandes de combinaisons et de bandes chaudes.

La seconde partie est consacrée aux molécules linéaires.

Dans le chapitre I, nous examinons comment il est possible d'appliquer le formalisme de G.AMAT, M.GOLDSMITH et H.H.NIELSEN aux molécules linéaires, en considérant celles-ci comme des molécules à symétrie axiale d'un type particulier.

Puis, ceci exposé, nous déduisons des résultats de la Première Partie les éléments matriciels non nuls de la matrice $[H^\dagger]$ pour la molécule linéaire et nous calculons l'ordre de grandeur de leurs contributions à l'énergie. Nous définissons ensuite les opérations de symétrie dans les groupes $C_{\infty V}$ et $D_{\infty h}$ et déterminons le type de symétrie des fonctions propres de vibration-rotation.

Dans le Chapitre II, nous donnons les résultats du calcul des niveaux d'énergie dans un certain nombre d'états vibrationnels.

Après avoir rassemblé les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques dans les groupes $C_{\infty V}$ et $D_{\infty h}$ nous calculons dans le Chapitre II :

- pour le groupe $C_{\infty V}$, les transitions de rotation pure dans divers états vibrationnels, avec, comme cas particuliers, les transitions dans l'état de base, dans des états où une vibration dégénérée est excitée par 1, 2 ou 3 quanta, et dans un état où deux vibrations dégénérées sont excitées simultanément, chacune par un quantum ;

- pour les groupes $C_{\infty V}$ et $D_{\infty h}$, les transitions de vibration-rotation entre des états vibrationnels variés, avec comme cas particuliers les fréquences des bandes fondamentales dégénérées ou non, ainsi qu'un certain nombre

d'harmoniques et de bandes chaudes.

LES MOLECULES A SYMETRIE QUATERNAIRE

PREMIERE PARTIE

LES MOLECULES A SYMETRIE QUATERNAIRE

LES MOLECULES A SYMETRIE QUATERNAIRE

CHAPITRE I : LE PRINCIPES DU CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION DES MOLECULES POLYATOMIQUES

1) - L'hamiltonien quantique

La recherche des états stationnaires d'énergie des molécules se ramène à celle des valeurs propres de l'opérateur hamiltonien H de la molécule par une méthode matricielle.

Dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, on considère la molécule comme un ensemble de noyaux qui se déplacent dans un espace où le potentiel créé par le nuage électronique et la répulsion des noyaux ne dépend pas du temps. L'opérateur hamiltonien du système est donné par :

$$H = T + V \quad (1)$$

T et V étant les opérateurs liés respectivement à l'énergie cinétique et à l'énergie potentielle de vibration-rotation.

L'expression de l'hamiltonien quantique H pour

les molécules polyatomiques a été donné par E.B.WILSON et J.B.HOWARD [8] puis par B.T.DARLING et D.M.DENNISON [9]. Ces derniers ont proposé la forme suivante :

$$H = \frac{1}{2} \left[\mu^{\frac{1}{4}} \sum_{\alpha\beta} (P_{\alpha} - p_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-\frac{1}{2}} (P_{\beta} - p_{\beta}) \mu^{\frac{1}{4}} + \mu^{\frac{1}{4}} \sum_{s\sigma} p_{s\sigma}^{*} \mu^{-\frac{1}{2}} p_{s\sigma}^{*} \mu^{\frac{1}{4}} \right] + V \quad (2)$$

Le choix du système de référence lié à la molécule est tel que les axes Ox , Oy , Oz sont des axes principaux d'inertie de la molécule.

Dans l'expression de l'hamiltonien on rencontre les symboles suivants :

- P_{α} , composante suivant l'axe $O\alpha$ ($\alpha = x, y$ ou z) du moment angulaire total
- p_{α} , composante suivant $O\alpha$ du moment angulaire interne
- V , opérateur lié à l'énergie potentielle
- $\mu_{\alpha\alpha}$, $\mu_{\alpha\beta}$ et μ dont voici les expressions :

$$\mu_{\alpha\alpha} = (I'_{\beta\beta} I'_{\gamma\gamma} - I'^2_{\beta\gamma}) \mu$$

$$\mu_{\alpha\beta} = (I'_{\gamma\gamma} I'_{\alpha\beta} + I'_{\alpha\gamma} I'_{\gamma\beta}) \mu$$

$$\mu^{-1} = \det \begin{bmatrix} I'_{xx} & -I'_{xy} & -I'_{xz} \\ -I'_{xy} & I'_{yy} & -I'_{yz} \\ -I'_{xz} & -I'_{yz} & I'_{zz} \end{bmatrix}$$

Dans ces expressions, compte tenu du choix des axes :

$$I'_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\alpha}^e + \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\alpha\alpha} Q_{s\sigma} + \sum_{s\sigma s'\sigma'} A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\alpha} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'}$$

$$I'_{\alpha\beta} = - \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{\alpha\beta} Q_{s\sigma} - \sum_{s\sigma s'\sigma'} A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'}$$

Les $I_{\alpha\alpha}^e$ ($\alpha = x, y$ ou z) sont les moments principaux d'inertie de la molécule à l'équilibre ; les $a_{s\sigma}^{\alpha\beta}$ et $A_{s\sigma s'\sigma'}^{\alpha\beta}$ dépendent des masses des noyaux ainsi que de leurs coordonnées à l'équilibre par rapport au centre de masse et des coefficients de passage entre les coordonnées cartésiennes et les coordonnées normales [2] . L'indice s est attribué à une vibration normale sans préjuger de sa dégénérescence. L'indice σ sert à numéroter les coordonnées normales associées à une même vibration ν_s . Dans le cas des vibrations non dégénérées, que nous symbolisons par ν_n , il suffit, pour décrire le mouvement, d'une seule coordonnée ($\sigma = 1$) que nous symbolisons par Q_n . Dans le cas des vibrations doublement dégénérées, symbolisées par ν_t , une vibration est décrite par deux coordonnées normales ($\sigma = 1$ ou 2), Q_{t1} et Q_{t2} .

- Enfin, $P_{s\sigma}^*$ est le moment conjugué de la coordonnée $Q_{s\sigma}$, soit : $P_{s\sigma}^* = - i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{s\sigma}}$

2) - Le développement en série de l'hamiltonien

L'équation aux valeurs propres

$$H \Psi = E \Psi \quad (3)$$

n'étant pas soluble de manière rigoureuse pour le rotateur vibrant, on développe l'opérateur H en série sous la forme :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + \dots \quad (4)$$

dans le but d'effectuer un calcul de perturbation et d'obtenir l'énergie sous la forme développée :

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \dots \quad (5)$$

Dans le développement choisi de H , H_0 est l'opérateur associé à l'énergie de la molécule dans l'approximation où cette énergie est écrite comme la somme de l'énergie d'un rotateur rigide et de celle d'un certain nombre d'oscillateurs harmoniques.

Cet opérateur s'écrit :

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} (p_{s\sigma}^{*2} + \lambda_s Q_{s\sigma}^2) \quad (6)$$

Dans cette expression, $\lambda_s = (2\pi c \omega_s)^2$ où ω_s est le nombre d'onde de la vibration normale ν_s .

L'équation d'ordre zéro :

$$H_0 \Psi^0 = E_0 \Psi^0 \quad (7)$$

est soluble rigoureusement pour les molécules à symétrie axiale et donne comme valeurs propres :

$$E_0 = \sum_s \omega_s \left(\nu_s + \frac{d_s}{2} \right) + J(J+1) B_e^{xx} + (B_e^{zz} - B_e^{xx}) K^2 \quad (8)$$

$$\text{ou } B_e^{xx} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{xx}^e}, \quad B_e^{zz} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{zz}^e} \quad \text{et}$$

où d_s est le degré de dégénérescence de la vibration^(*) ν_s .

Ceci amène une remarque : les énergies du rotateur rigide $E_R = J(J+1) B_e^{xx} + (B_e^{zz} - B_e^{xx}) K^2$ et des oscillateurs harmoniques $E_V = \sum_s \omega_s \left(\nu_s + \frac{d_s}{2} \right)$ se trouvent dans le même terme E_0 du développement de l'énergie. Elles sont donc supposées être du même ordre de grandeur. Or, on constate expérimentalement que ω_s est généralement de l'ordre du millier de cm^{-1} alors que $B_e^{\alpha\alpha}$ est voisin de l'unité, par conséquent la présence conjointe dans H_0 de termes vibrationnels et rotationnels n'est justifiée que si les nombres quantiques rotationnels sont de l'ordre de quelques dizaines d'unités. Plus généralement, c'est pour ce domaine de valeurs que le développement de l'hamiltonien proposé par GOLDSMITH, AMAT et NIELSEN a été calculé.

(*) Pour une toupie symétrique, il n'existe que des vibrations non dégénérées ($d_s = 1$) ou doublement dégénérées ($d_s = 2$)

Le paragraphe consacré aux ordres de grandeur montre comment il est néanmoins possible d'utiliser ce même développement pour des domaines de valeurs différents des nombres quantiques de rotation.

D'autre part, le développement de H doit être tel que les éléments matriciels d'un terme H_n soient petits par rapport à ceux du terme H_{n-1} qui le précède. Le développement de H doit converger de manière satisfaisante, c'est-à-dire que le rapport d'un terme au précédent doit être nettement inférieur à l'unité. On peut montrer qu'une valeur approximative de ce rapport est donnée par :

$$\gamma = \frac{H_n}{H_{n-1}} \simeq \left(\frac{2 B_e}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}}$$

par conséquent $\gamma \simeq \frac{1}{30}$ (ce qui ne constitue évidemment qu'un ordre de grandeur).

3) - La diagonalisation partielle de l'hamiltonien par transformation de contact

La représentation matricielle de l'opérateur hamiltonien utilise comme fonctions de base les fonctions d'approximation zéro, fonctions propres de l'opérateur H_0 défini dans l'équation (6).

Le calcul des niveaux d'énergie par perturbation peut être simplifié en utilisant un hamiltonien $H^\dagger$ transformé suivant une méthode due à W.H.SHAFER, H.H.NIELSEN et L.H.THOMAS [10]. Cet hamiltonien $H^\dagger$ est déduit de H par la succession de transformations de contact suivante :

$$\begin{aligned} H' &= T H T^{-1} \\ H^\dagger &= \mathcal{C} H' \mathcal{C}^{-1} = \mathcal{C} T H T^{-1} \mathcal{C}^{-1} \end{aligned} \quad (7)$$

où T et $\mathcal{C}$ sont des opérateurs unitaires. Cette transformation, conservant les valeurs propres permet d'utiliser $H^\dagger$ au lieu de H . H' et $H^\dagger$ s'écrivent sous forme de développements :

$$\begin{aligned} H' &= H_0 + h'_1 + h'_2 + h'_3 + h'_4 + \dots \\ H^\dagger &= H_0 + h'_1 + h^\dagger_2 + h^\dagger_3 + h^\dagger_4 + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

L'intérêt de la transformation est que l'on choisit T et $\mathcal{C}$ de manière que la matrice associée à H'

limité à ses deux premiers termes, $H_0 + h_1^\dagger$, soit diagonale par rapport aux $\mathcal{V}_S$, ainsi que celle associée à $H^\dagger$ limité à ses trois premiers termes, $H_0 + h_1^\dagger + h_2^\dagger$.

La contribution des éléments non diagonaux en $\mathcal{V}_S$ des matrices associées à H_1 et H_2 est ainsi reportée dans les hamiltoniens d'ordre supérieur. Bien entendu la matrice associée à $h_3^\dagger + h_4^\dagger + \dots$ n'est pas diagonale en $\mathcal{V}_S$. Néanmoins, toujours dans le cas où les niveaux vibrationnels sont bien séparés, les éléments non diagonaux en $\mathcal{V}_S$ de la matrice de $h_3^\dagger$ n'interviennent dans l'énergie qu'à partir de E_6 .

Si, comme nous le ferons, on effectue le calcul des fréquences des transitions de vibration-rotation jusqu'au 4ème ordre, c'est-à-dire si les corrections les plus faibles sont de l'ordre de $(*) E_0 \gamma^4$, on peut considérer la représentation matricielle de :

$H^\dagger = H_0 + h_1^\dagger + h_2^\dagger + h_3^\dagger + h_4^\dagger$ comme diagonale par rapport aux $\mathcal{V}_S$.

De plus, les transitions de rotation pure, où il faut tenir compte des contributions du sixième ordre à l'énergie, ne sont généralement observées dans le domaine des microondes que pour J et K faibles. Dans ce

(*) E_0 est l'énergie à l'ordre zéro, soit le terme principal du développement de l'énergie.

cas, les éléments non diagonaux en $\mathcal{V}_s$ de la matrice de $h_3^\dagger$ qui contribuent à l'énergie au sixième ordre proviennent d'opérateurs purement vibrationnels et ne dépendent pas de J ; leur contribution disparaît lors du calcul des fréquences des transitions de rotation pure. $h_4^\dagger$ ne donnant lieu à aucune contribution non diagonale en $\mathcal{V}_s$ du sixième ordre, on peut ne considérer que les éléments diagonaux en $\mathcal{V}_s$ dans la matrice $[H^\dagger]$

Le développement de $H^\dagger$ est schématisé dans le Tableau [I] . Dans ce tableau, P^m représente le produit de m composantes P_α du moment angulaire total de la molécule et r^n le produit de n variables vibrationnelles sans dimensions $p_{s\sigma}$ et $q_{s\sigma}$, définies par :

$$q_{s\sigma} = \left(\frac{\lambda_s}{h^2} \right)^{\frac{1}{4}} Q_{s\sigma} \quad ; \quad p_{s\sigma} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_{s\sigma}}$$

Les opérateurs H_0 , $h_1^\dagger$, $h_2^\dagger$ dont les matrices sont diagonales en v_s , ne possèdent que des termes de degrés pairs. Pour les hamiltoniens d'ordre supérieur, on ne retient que les termes pairs en r , puisque les éléments non diagonaux en v_s n'interviennent pas.

TABLEAU I

Forme symbolique des termes du développement de H^+

H_0	${}_{(0)}Zr^2 \quad {}_{(0)}ZP^2$
h_1'	${}_{(1)}Zr^2P$
h_2^+	${}_{(2)}Zr^4 \quad {}_{(2)}Zr^2P^2 \quad {}_{(2)}ZP^4$
h_3^+	${}_{(3)}Zr^4P \quad {}_{(3)}Zr^2P^3$
h_4^+	${}_{(4)}Zr^6 \quad {}_{(4)}Zr^4P^2 \quad {}_{(4)}Zr^2P^4 \quad {}_{(4)}Zr^2 \quad {}_{(4)}ZP^6 \quad {}_{(4)}ZP^2$
h_5^+	${}_{(5)}Zr^6P \quad {}_{(5)}Zr^4P^3 \quad {}_{(5)}Zr^2P^5 \quad {}_{(5)}Zr^2P$

CHAPITRE II : L'APPLICATION AUX MOLECULES A SYMETRIE

QUATERNAIRE

1) - L'écriture de la matrice hamiltonienne $[H^\dagger]$

a) - L'ordre de grandeur des contributions à l'énergie des éléments matriciels.

Avant d'écrire la matrice hamiltonienne $[H^\dagger]$ il est souhaitable d'examiner en détail l'importance qu'il faut attribuer à un élément matriciel quelconque, compte tenu de la valeur des nombres quantiques figurant dans son expression. Ce problème a été étudié avec soin par C. AMAT et H.H. NIELSEN [41]. Nous utilisons par la suite leurs propres notations.

Pour chaque élément matriciel, trois indices peuvent être définis :

m , l'indice de grandeur apparent : c'est l'indice de l'hamiltonien $h_m^\dagger$ d'où est issu l'élément matriciel.

n , l'indice de grandeur vrai : bien qu'issu d'un hamiltonien d'indice m , l'élément matriciel n'a pas nécessairement une importance comparable au terme E_m du développement de l'énergie. On attribue alors à l'élément un

indice n qui caractérise son ordre de grandeur réel, ce dernier dépendant entre autres de la valeur des nombres quantiques qui interviennent dans l'expression de l'élément. En effet, si le cas où les nombres quantiques rotationnels sont voisins de quelques dizaines d'unités, et pour lesquels a été écrit le développement de $H^\dagger$, est souvent rencontré dans les spectres, on est aussi amené à étudier des cas où J et K sont plus faibles. Alors les éléments matriciels fonctions de J et K auront des ordres de grandeur différents. On distingue en fait trois cas :

- A $J \simeq K \simeq 1$
- B $J \simeq K \simeq 30$
- C $J \simeq 30 ; K \simeq 1$

k , l'indice de grandeur de la contribution à l'énergie : un élément matriciel d'indice vrai n ne contribue pas forcément à l'énergie dans le terme E_n . L'indice k est l'indice du terme E_k de l'énergie où se manifeste la contribution de l'élément considéré.

Les indices m , n et k peuvent être définis pour les éléments diagonaux et non diagonaux. Pour ces derniers, la détermination de k exige la connaissance de l'indice de grandeur de la différence des niveaux d'énergie qu'ils

relient. On appelle cet indice p si $\Delta E \simeq E_0 \gamma^p$.

Les Tableaux [II] et [III], tirés de la référence [41] indiquent la façon de déterminer n et k pour les éléments diagonaux et non diagonaux, dans les trois cas A, B et C définis précédemment.

Il faut remarquer que la valeur de l'indice k donnée dans le Tableau [III] pour un élément matriciel $\langle \Gamma | h_a^\dagger | \Gamma' \rangle$ n'est plus correcte s'il existe un élément $\langle \Gamma | h_b^\dagger | \Gamma' \rangle$ du même type que l'élément étudié, avec un indice de grandeur vrai $n' < n$. Dans ce cas, les deux éléments se trouvent dans la même "case" de la matrice. $\langle \Gamma | h_b^\dagger | \Gamma' \rangle$ étant le plus grand, $\langle \Gamma | h_a^\dagger | \Gamma' \rangle$ apparaîtrait comme une correction à celui-là et son indice k est donné par :

$$k = n \quad \text{si} \quad n' < p$$

$$k = n + n' - p \quad \text{si} \quad n' > p$$

Par ailleurs, comme le fait remarquer G.TARRAGO [5], il se peut que même si $n > p$ et $n' > p$, l'élément

TABLEAU II

Indice de grandeur vrai n et indice de grandeur de la contribution à l'énergie k , pour un élément matriciel diagonal, provenant d'un opérateur $r^i p_j$

	indice n	indice k
$J \simeq K \simeq 1$	$n = m + j$	} $k = n$
$J \simeq K \simeq 30$	$n = m$	
$J \simeq 30, K \simeq 1$	$\begin{cases} m \text{ pair} : n = m \\ m \text{ impair} : n = m + 1 \end{cases}$	

TABLEAU III

Indice de grandeur vrai n et indice de grandeur de la contribution à l'énergie k , pour un élément $\langle \Gamma | h_m^+ | \Gamma' \rangle$ non diagonal en K provenant d'un opérateur $r^i p_j$

	indice n	indice k
$J \simeq K \simeq 1$	$n = m + j$	} $\begin{cases} \text{Si } n \ll p : k = n \\ \text{Si } n > p : k = 2n - p \end{cases}$
$J \simeq K \simeq 30$	$n = m + \frac{ \Delta K }{2}$	
$J \simeq 30, K \simeq 1$	$\begin{cases} j - \Delta K \text{ pair} : n = m \\ j - \Delta K \text{ impair} : n = m + 1 \end{cases}$	

d'indice vrai n contribue à l'ordre $k = n$. Ceci se produira dans le cas où les niveaux que couple l'élément matriciel sont déjà impliqués dans des résonances fortes. Nous donnons ci-après un exemple semblable à celui de la référence [5].

A_0	W_1^{AB}	ε_2^{AC}	
W_1^{AB}	B_0	W_1^{BC}	ε_2^{BD}
ε_2^{AC}	W_1^{BC}	C_0	W_1^{CD}
	ε_2^{BD}	W_1^{CD}	D_0

Les indices inférieurs des éléments de cette matrice sont les indices de grandeur vrais. Conséquence de la présence des éléments W du premier ordre, si $p = 1$, les éléments ε , bien qu'ayant un indice $n > p$ contribueront en résonance forte à l'ordre deux. Nous citerons à cet égard, l'exemple des matrices des triades, tétrades,... de Fermi pour l'anhydride carbonique, où l'on a du tenir compte d'éléments de couplage provenant de l'hamiltonien de Fermi $(F)h_4^\dagger$, éléments qui contribuent effectivement au quatrième ordre à cause de la présence de la résonance forte de Fermi [12].

Enfin, il se peut que les valeurs numériques des paramètres moléculaires d'une molécule donnée, rendent la différence des contributions diagonales $E_r - E_{r'}$ très faible pour des valeurs précises des nombres quantiques $K, l_t, l_{t'}, \dots$. Alors l'indice p est anormalement grand et l'indice n de l'élément matriciel $\langle r | h^\dagger | r' \rangle$ peut être tel que $p > n$ (ou n'). On qualifie alors l'interaction entre les niveaux E_r et $E_{r'}$ de résonance essentielle accidentellement forte. La différence $E_r - E_{r'}$ est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} E_r - E_{r'} &\neq (B_e^{zz} - B_e^{xx}) (2K + \Delta K) \Delta K \\ &- 2 \sum_t B_e^{zz} \zeta_t^z (K \Delta l_t + l_t \Delta K + \Delta l_t \Delta K) \\ &+ \sum_t x_{l_t l_t} (\Delta l_t + 2l_t) \Delta l_t \\ &+ \sum_{t < t'} x_{l_t l_{t'}} (l_t \Delta l_{t'} + l_{t'} \Delta l_t + \Delta l_t \Delta l_{t'}) \end{aligned} \quad (11)$$

Les deux derniers termes, à considérer pour $K \simeq 1$, sont à omettre pour $K \simeq 30$.

Dans cette expression, ζ_t^z est le coefficient

de couplage de Coriolis entre la rotation et les deux composantes de la vibration dégénérée ν_t ; les coefficients $x_{l_t l_t}$ et $x_{l_t l_{t'}}$ interviennent dans l'expression de l'énergie de vibration. De plus, on a posé :

$$K' - K = \Delta K \quad ; \quad l'_t - l_t = \Delta l_t \quad ; \quad l'_{t'} - l_{t'} = \Delta l_{t'} \quad ; \dots$$

Les valeurs des nombres quantiques conduisant à une résonance essentielle accidentellement forte seront obtenues en écrivant $E_r - E_{r'} = 0$

b) - Les éléments matriciels de $[H^\dagger]$ pour les molécules à symétrie quaternaire.

L'exploitation d'une règle générale établie par G.AMAT [13] associée à l'étude précédente sur les ordres de grandeur des contributions à l'énergie nous permet de dresser un inventaire des éléments matriciels susceptibles d'intervenir dans nos calculs. La règle précitée permet de prévoir quels sont les éléments matriciels à priori non nuls, connaissant le groupe de symétrie de la molécule. Si l'on symbolise un élément matriciel par :

$$\langle K l_t l_t, \dots \mid h_m^\dagger \mid K' l'_t l'_{t'}, \dots \rangle$$

cette règle, pour les molécules des groupes C_{4v} et D_{2d} s'énonce ainsi : seuls sont différents de zéro les éléments matriciels pour lesquels la relation

$$\varepsilon_{\Lambda K} + \sum_t \Delta \nu_t = 4 p \quad (12)$$

est vérifiée.

Dans cette relation, $\varepsilon = -1$ pour le groupe C_{4v} , $\varepsilon = +1$ pour le groupe D_{2d} et $p = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$

La détermination de l'indice de grandeur k de la contribution à l'énergie permet ensuite de savoir quels éléments matriciels il faut conserver pour un calcul jusqu'à un ordre donné. Dans l'ensemble du calcul des énergies de vibration-rotation, nous conservons toutes les contributions vibrationnelles à l'énergie jusqu'au quatrième ordre inclus. De plus, dans la situation où $J \simeq K \simeq 1$, pour certains états vibrationnels (par exemple l'état fondamental et l'état $\nu_t = 1$), nous utilisons les éléments matriciels donnant une contribution rotationnelle à l'énergie jusqu'au sixième ordre inclus. Nous donnons la valeur de

l'indice k dans les tableaux suivants :

Tableau [IV]

Il est consacré aux contributions diagonales. Des contributions ayant même dépendance en J et K peuvent provenir de différents opérateurs. Ceux-ci sont énumérés dans la seconde colonne avec, entre parenthèses, le terme du développement de l'hamiltonien où ils se trouvent. Les trois dernières colonnes donnent la valeur de k dans les trois cas définis précédemment.

A	$J \simeq K \simeq 1$
B	$J \simeq K \simeq 30$
C	$J \simeq 30 ; K \simeq 1$

Tableau [V]

Ce tableau relatif aux contributions non diagonales donne de gauche à droite :

- l'hamiltonien d'où provient l'élément,
- la forme symbolique de ce dernier,

TABLEAU IV - Indices de grandeur des contributions

diagonales à l'énergie

Contributions diagonales	Provenance	A	B	C
		$J \approx K \approx 1$	$J \approx K \approx 30$	$J \approx 30, K \approx 1$
$\frac{E_v}{hc}$	$r^2(H_0)$	0	0	0
	$r^4(h_2^+)$	2	2	2
	$r_6^6, r^2(h_4^+)$	4	4	4
$J(J+1) B_v^{xx}$	$P^2(H_0)$	2	0	0
	$r^2 P^2(h_2^+)$	4	2	2
	$P^4(h_2^+); r^4 P^2, P^2(h_4^+)$	6	4	4
$K^2(B_v^{zz} - B_v^{xx})$	$P^2(H_0)$	2	0	2
	$r^2 P^2(h_2^+)$	4	2	4
	$P^4(h_2^+); r^4 P^2, P^2(h_4^+)$	6	4	—
$-J^2(J+1)^2 D_v^J$	$P^4(h_2^+)$	6	2	2
	$r^2 P^4(h_4^+)$	—	4	4
$-J(J+1)K^2 D_v^{JK}$	$P^4(h_2^+)$	6	2	4
	$r^2 P^4(h_4^+)$	—	4	—
$-K^4 D_v^K$	$P^4(h_2^+)$	6	2	—
	$r^2 P^4(h_4^+)$	—	4	—
$-2 \sum_t (\xi_t B_v^{zz}) K \ell_t$	$r^2 P(h_1)$	2	1	2
	$r^4 P(h_3^+)$	4	3	4
	$r^2 P^3(h_3^+); r^6 P, r^2 P(h_5^+)$	6	—	—
$J^3(J+1)^3 H^J$	$P^6(h_4^+)$	—	4	4
$J^2(J+1)^2 K^2 H^{JK}$	$P^6(h_4^+)$	—	4	—
$J(J+1)K^4 H^{JKK}$	$P^6(h_4^+)$	—	4	—
$K^6 H^K$	$P^6(h_4^+)$	—	4	—
$J(J+1) \sum_t \eta_t^J K \ell_t$	$r^2 P^3(h_3^+)$	6	3	4
$\sum_t \kappa_t \approx 30$	$r^2 P^3(h_3^+)$	6	3	—

TABLEAU V

INDICES DE GRANDEUR DES CONTRIBUTIONS NON DIAGONALES

A L'ENERGIE

h_m^+	Element matriciel	Opérateur	$J \simeq K \simeq 1 \quad p=2$					$J \simeq K \simeq 30 \quad p=1$					$J \simeq 30, K \simeq 1 \quad p=2$							
			n	n'	h				n	n'	h			n	n'	h				
					D	RF	R_f	RAF			RF	R_f	RAF				D	RF	R_f	RAF
h_2^+	$KIK \pm 4$	p^4	6		6	.	10	6	4		.	7	4	2			2	2	.	.
	$Kl_t K \pm 2 \quad l_t \pm 2$	$r^2 p^2$	4		4	.	6	4	3		.	5	3	2			2	2	.	.
	$Kl_t K \pm 2 \quad l_t \mp 2$	$r^2 p^2$	4		4	.	6	4	3		.	5	3	2			2	2	.	.
	$l_t l_t \pm 4$	r^4	2		2	2	.	.	2		.	3	2	2			2	2	.	.
	$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \pm 2$	r^4	2		2	2	.	.	2		.	3	2	2			2	2	.	.
	$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \mp 2$	r^4	2		2	2	.	.	2		.	3	2	2			2	2	.	.
h_4^+	$KIK \pm 4 \quad \left\{ \begin{array}{l} p^6 \\ r^2 p^4 \end{array} \right.$	p^6	10	6	10	.	14	10	6	4	.	9	6	4	2		4	4	.	.
		$r^2 p^4$	8	6	8	.	12	8	6	4	.	9	6	4	2		4	4	.	.
	$Kl_t K \pm 2 \quad l_t \pm 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} r^2 p^4 \\ r^4 p^2 \end{array} \right.$	$r^2 p^4$	8	4	8	.	10	8	5	3	.	7	5	4	2		4	4	.	.
		$r^4 p^2$	6	4	6	.	8	6	5	3	.	7	5	4	2		4	4	.	.
	$Kl_t K \pm 2 \quad l_t \mp 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} r^2 p^4 \\ r^4 p^2 \end{array} \right.$	$r^2 p^4$	8	4	8	.	10	8	5	3	.	7	5	4	2		4	4	.	.
		$r^4 p^2$	6	4	6	.	8	6	5	3	.	7	5	4	2		4	4	.	.
	$l_t l_t \pm 4 \quad \left\{ \begin{array}{l} r^4 p^2 \\ r^6 \end{array} \right.$	$r^4 p^2$	6	2	6	6	.	.	4	2	.	5	*	4	2		4	4	.	.
		r^6	4	2	4	4	.	.	4	2	.	5	*	4	2		4	4	.	.
	$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \pm 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} r^4 p^2 \\ r^6 \end{array} \right.$	$r^4 p^2$	6	2	6	6	.	.	4	2	.	5	4	4	2		4	4	.	.
		r^6	4	2	4	4	.	.	4	2	.	5	4	4	2		4	4	.	.
	$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \mp 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} r^4 p^2 \\ r^6 \end{array} \right.$	$r^4 p^2$	6	2	6	6	.	.	4	2	.	5	4	4	2		4	4	.	.
		r^6	4	2	4	4	.	.	4	2	.	5	4	4	2		4	4	.	.
h_5^+	$l_t l_t \pm 4$	$r^6 p$	6	2	6	6	.	.	5	2	.	6	5	6	2		6	6	.	.
	$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \pm 2$	$r^6 p$	6	2	6	6	.	.	5	2	.	6	5	6	2		6	6	.	.
	$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \mp 2$	$r^6 p$	6	2	6	6	.	.	5	2	.	6	5	6	2		6	6	.	.

- l'opérateur de l'hamiltonien donnant lieu à de tels éléments,

- les trois dernières séries de colonnes donnent, dans les trois cas A, B et C les indices n et n' définis précédemment, ainsi que l'indice k qui peut se trouver dans les colonnes correspondant aux possibilités que voici :

- dédoublément (D) si les niveaux couplés ont rigoureusement la même énergie (*) ($p = \infty$),

- résonance forte (R F) si la différence entre les énergies des niveaux est inférieure à l'élément de couplage ou du même ordre de grandeur que celui-ci ($p \geq n$),

- résonance faible (R f) si l'élément de couplage est petit par rapport à l'écart entre les niveaux ($p < n$),

- résonance accidentellement forte (R A F) si pour une molécule particulière, certaines valeurs de K rendent l'indice p anormalement grand. Remarquons que lorsque K est grand la valeur de l'expression (11) donnant l'écart entre les niveaux d'énergie appliquée aux niveaux définis par K, l_t d'une part et $K, l_t \pm 4$ d'autre part ne peut être voisine de zéro et que par conséquent il ne peut y avoir de R A F entre ces niveaux. Ceci est rappelé par des astérisques dans

(*) L'élément de couplage étant alors de la forme

$\langle K l_t \mid -K, -l_t \rangle$ un dédoublement ne peut être envisagé pour $K = 30$, qui serait dû à un opérateur en P^{60} !

le Tableau [V] .

Les expressions des éléments matriciels non diagonaux en fonction des nombres quantiques ont été calculées par divers auteurs et pourront être trouvées rassemblées dans la référence [14].

Dans les Tableaux [VI], nous donnons les expressions des éléments matriciels dont nous ferons usage compte tenu de l'ordre de grandeur de leur contribution à l'énergie. Les divers coefficients R_6 , $F_{\pm}^t$, $G_{\mp}^t \dots f_{22}^t + \dots$ s'expriment en fonction des paramètres moléculaires. De plus :

$$A_{\pm}(2, JK) = \left\{ \left[J(J+1) - K(K \pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left[J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$A_{\pm}(4, JK) = \left\{ \left[J(J+1) - K(K \pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left[J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2) \right]^{\frac{1}{2}} \right. \\ \left. \left[J(J+1) - (K \pm 2)(K \pm 3) \right]^{\frac{1}{2}} \left[J(J+1) - (K \pm 3)(K \pm 4) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

2) - Etude des propriétés de symétrie dans les groupes C_{4v} et D_{2d}

a) - Les opérations de symétrie

Le calcul des fréquences des transitions entre les niveaux de vibration-rotation d'une molécule peut être rendu plus aisé si l'on tient compte de la symétrie existant dans la configuration d'équilibre de la molécule (nous appelons configuration d'équilibre la configuration d'énergie minimum de l'ensemble des noyaux).

Pour étudier les déformations de la molécule on

TABLEAU VI

EXPRESSION DES ELEMENTS MATRICIELS NON DIAGONAUX

EN FONCTION DES NOMBRES QUANTIQUES

Hamiltonien h_3^+

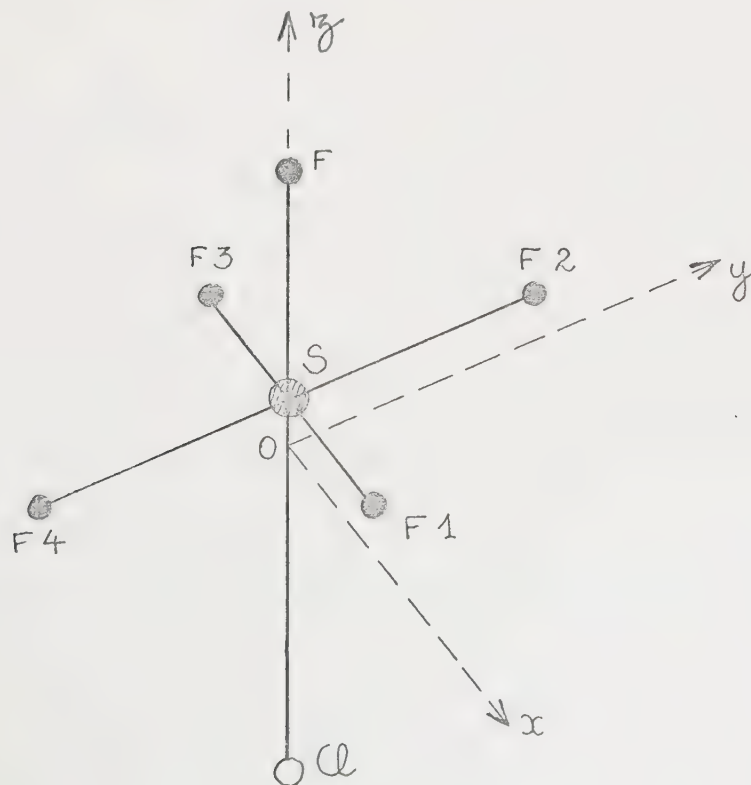
Élément matriciel	Opérateur	Expression en fonction des nombres quantiques.
$K K \pm 4$	P^4	$hc R_6 A_{\pm}(4, JK)$
$K l_t K \pm 2 \quad l_t \pm 2$	$r^2 P^2$	$hc F_{\pm}^t [(v_t + l_t + 1 \pm 1)(v_t - l_t + 1 \mp 1)] A_{\pm}(2, JK)$
$K l_t K \pm 2 \quad l_t \mp 2$	$r^2 P^2$	$hc G_{\mp}^t [(v_t + l_t + 1 \pm 1)(v_t - l_t + 1 \mp 1)] A_{\mp}(2, JK)$
$l_t l_t \pm 4$	r^4	$hc U_{\pm}^t [(v_t - l_t + 1 \mp 3)(v_t - l_t + 1 \mp 1)(v_t + l_t + 1 \pm 1)(v_t + l_t + 1 \pm 3)]^{\frac{1}{2}}$
$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \pm 2$	r^4	$hc S_{\pm}^{tt'} \frac{1}{4} [(v_t + l_t + 1 \pm 1)(v_t - l_t + 1 \mp 1)(v_{t'} + l_{t'} + 1 \pm 1)(v_{t'} - l_{t'} + 1 \mp 1)]^{\frac{1}{2}}$
$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \mp 2$	r^4	$hc r_{\pm}^{tt'} \frac{1}{4} [(v_t + l_t + 1 \pm 1)(v_t - l_t + 1 \mp 1)(v_{t'} + l_{t'} + 1 \mp 1)(v_{t'} - l_{t'} + 1 \pm 1)]^{\frac{1}{2}}$

Hamiltonien h_4^+

Élément matriciel	Opérateur	Expression en fonction des éléments matriciels
$K l_t K \pm 2 \quad l_t \pm 2$	$r^4 P^2$	$hc \sum_S p_{2,2+}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) [(v_t \pm l_t + 2)(v_t \mp l_t)]^{\frac{1}{2}} A_{\pm}(2, JK)$
$K l_t K \pm 2 \quad l_t \mp 2$	$r^4 P^2$	$hc \sum_S p_{2,2-}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) [(v_t \mp l_t + 2)(v_t \pm l_t)]^{\frac{1}{2}} A_{\mp}(2, JK)$
$l_t l_t \pm 4$	r^6	$hc \sum_S q_{4,4}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) [(v_t - l_t + 1 \mp 3)(v_t - l_t + 1 \mp 1)(v_t + l_t + 1 \pm 1)(v_t + l_t + 1 \pm 3)]^{\frac{1}{2}}$
$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \pm 2$	r^6	$hc \sum_S q_{2,2+}^{tt's} (v_s + \frac{d_s}{2}) [(v_t + l_t + 1 \pm 1)(v_t - l_t + 1 \mp 1)(v_{t'} + l_{t'} + 1 \pm 1)(v_{t'} - l_{t'} + 1 \mp 1)]^{\frac{1}{2}}$
$l_t l_{t'} l_t \pm 2 \quad l_{t'} \mp 2$	r^6	$hc \sum_S q_{2,2-}^{tt's} (v_s + \frac{d_s}{2}) [(v_t + l_t + 1 \pm 1)(v_t - l_t + 1 \mp 1)(v_{t'} + l_{t'} + 1 \mp 1)(v_{t'} - l_{t'} + 1 \pm 1)]^{\frac{1}{2}}$

est amené à lui associer un trièdre de référence $Oxyz$. La symétrie de la configuration d'équilibre (c'est à dire en pratique, celle de la formule stéréochimique) se traduit par une ambiguïté lors du choix du système $Oxyz$. Il est alors possible de tirer parti de cette ambiguïté et de déduire des propriétés de symétrie générales pour les groupes de molécules ayant même symétrie.

Considérons un ensemble de noyaux identiques dont les positions se déduisent l'une de l'autre grâce à la symétrie de la molécule, par exemple, quatre des cinq atomes de fluor de la molécule d'hexafluorure de soufre monochloré, SF_5Cl , appartenant au groupe de symétrie C_{4v} .



La position du trièdre Oxyz , ayant son origine au centre de gravité, n'est définie qu'en fonction de la numérotation des quatre noyaux de fluor situés dans le plan perpendiculaire à la liaison S Cl . Si l'on prend comme hypothèse :

- Oz confondu avec la liaison Cl S et dirigé de Cl vers S ,
 - Ox parallèle à un axe FSF , dirigé du noyau F n° 3 vers le noyau F n°1,
 - Oy dirigé du noyau F n° 4 vers le noyau F n°2,
- il existe huit possibilités de placer le trièdre Oxyz, dont une est représentée sur la figure précédente et correspond à un choix particulier de numérotation.

Pour une molécule quelconque, toutes les positions possibles du trièdre Oxyz se déduisent d'une position unique par des opérations géométriques qui superposent la configuration d'équilibre à elle-même et qui peuvent être des rotations, des rotations-réflexions, des réflexions ou des inversions. A ces opérations , constituant le groupe de recouvrement de la molécule, sont associées des transformations des coordonnées vibrationnelles bien définies. L'ensemble de ces transformations

constitue un groupe dans l'espace vibrationnel : le groupe des opérations de symétrie.

On peut diviser les opérations de ce groupe en deux espèces :

1ère espèce : toutes les rotations pures,

2ème espèce : les rotations-réflexions, les réflexions et les inversions.

Les opérations de 1ère espèce, c'est à dire celles du sous-groupe des rotations propres, sont définies aussi bien dans le système des coordonnées vibrationnelles $q_{s\sigma}$ que dans celui des coordonnées rotationnelles constituées par les angles d'Euler^(*) θ , ψ et φ .

On peut donc connaître le comportement de la fonction d'onde totale de vibration-rotation et lui attribuer un type de symétrie dans le sous groupe des rotations propres.

Les opérations de 2ème espèce, par contre, ne peuvent être définies dans l'espace rotationnel, par une transformation des angles d'Euler. On peut alors, comme G.HERZBERG [15] n'utiliser pour définir les types de symétrie des fonctions d'onde de vibration-rotation que les

(*) Voir la note page suivante

note de la page précédente

(*)

Nous utilisons, pour repérer le trièdre $Oxyz$ lié à la molécule par rapport au trièdre fixe dans l'espace $OXYZ$, les angles d'Euler θ , ψ et φ

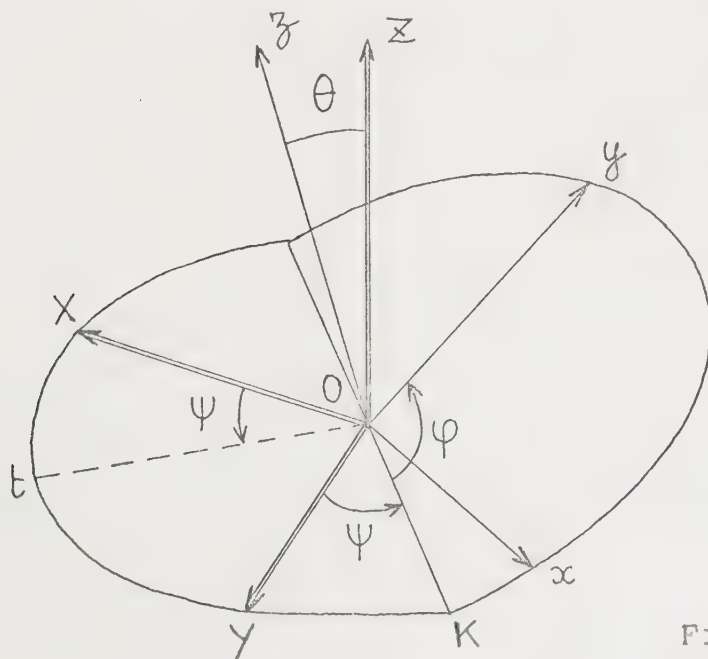
θ est l'angle des axes Oz et OZ ; il est compris entre 0 et π .

Soit Ot la projection de Oz sur XOY . Nous désignons par OK un demi-axe porté par l'intersection des plans xOy et XOY et dirigé de telle façon que l'angle (Ot, OK) soit égal à $+\frac{\pi}{2}$.

ψ est l'angle $(\vec{OY}, \vec{OK})$ dans le plan XOY et est défini à $2k\pi$ près.

φ est l'angle $(\vec{OK}, \vec{Oy})$ défini également à $2k\pi$ près.

Les angles ψ et φ sont mesurés algébriquement en choisissant le sens trigonométrique comme sens positif. Ces angles sont figurés sur le schéma ci-dessous :



Fin de la note.

opérations du sous-groupe des rotations propres. C'est évidemment perdre une somme de renseignements. Plusieurs auteurs [5] , [16] , se sont penchés sur le problème de l'utilisation du groupe complet de recouvrement pour définir les types de symétrie des niveaux de vibration - rotation. On remarque alors que toute opération de 2ème espèce S sur le trièdre $Oxyz$ peut toujours se décomposer en une rotation propre R suivie d'une inversion du trièdre par rapport à son centre. Cette dernière opération change le sens du trièdre $Oxyz$. Nous convenons avec G.TARRAGO. [5] de repérer le trièdre inverse $\tilde{O}\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}$ non plus par rapport au trièdre $OXYZ$ de même sens que $Oxyz$, ce qui n'est plus possible avec les angles d'Euler primitifs, mais par rapport au trièdre $\tilde{O}\tilde{X}\tilde{Y}\tilde{Z}$ inverse de $OXYZ$ par rapport à O (donc de même sens que $\tilde{O}\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}$) ceci grâce à des angles d'Euler définis comme les précédents.

Nous admettons que l'inversion simultanée $\mathfrak{I}$ de $OXYZ$ et $Oxyz$ ne modifie pas la fonction d'onde rotationnelle et que la seule modification apportée à la partie rotationnelle par l'opération de 2ème espèce

provient de la rotation R . Nous aurons donc constitué dans l'espace rotationnel un groupe isomorphe au groupe des opérations de symétrie de l'espace vibrationnel mais ne comportant que des rotations propres, repérables à l'aide d'angles d'Euler.

En pratique, dans un groupe, il n'est pas nécessaire d'utiliser toutes les opérations pour définir les types de symétrie. On peut en effet déduire toutes les opérations du groupe par combinaison des opérations d'un ensemble limité convenablement choisi. Nous convenons d'utiliser pour les groupes C_{4v} et D_{2d} les opérations rassemblées dans le Tableau [VII]. Dans ce Tableau, les symboles représentent les opérations suivantes :

$C_z(\alpha)$: rotation d'angle α (sens trigonométrique)
autour de Oz

$C_o(\pi)$: rotation de π autour de Ox

$C_{\frac{\pi}{2}}(\pi)$: rotation de π autour de Oy

$S_z(\frac{\pi}{2})$: rotation-réflexion de $\frac{\pi}{2}$ (sens trigonométrique)
autour de Oz

σ_o : réflexion par rapport au plan xOz

TAB LEAU VII

Opérations de symétrie dans les groupes

 C_{4v} et D_{2d}

Groupe	Espace vibrationnel	Espace rotationnel	Type de symetrie défini
C_{4v}	$C_z(\frac{\pi}{2})$	$C_z(\frac{\pi}{2})$	A ou B
	σ_o	$C_{\frac{\pi}{2}}(\pi)$	1 ou 2
D_{2d}	$S_z(\frac{\pi}{2})$	$C_z(\frac{3\pi}{2})$	A ou B
	$C_o(\pi)$	$C_o(\pi)$	1 ou 2

Lorsqu'on effectue une de ces opérations O^j , un couple de grandeurs physiques dégénérées, en particulier les coordonnées normales q_{t_1} et q_{t_2} d'une vibration doublement dégénérée v_t , se transforment suivant la relation

$$q_{t_1}^j = \gamma_{11}^j q_{t_1} + \gamma_{12}^j q_{t_2}$$

$$q_{t_2}^j = \gamma_{21}^j q_{t_1} + \gamma_{22}^j q_{t_2}$$

Il est alors souhaitable que les matrices $[\gamma_{ab}^j]$ soient identiques pour tous les couples (q_{t_1}, q_{t_2}) appartenant à un même type de symétrie, ce que l'on exprime en disant que les bases $(q_{t_1}, q_{t_2}), (q_{t_1}', q_{t_2}') \dots$ doivent être orientées. Nous convenons d'adopter les conventions de L.HENRY et G.AMAT [17], dites règles d'orientation, qui sont les suivantes^(*):

- règle d'orientation n°1

Les opérations de symétrie $C_z(\frac{\pi}{2})$ et $S_z(\frac{\pi}{2})$ correspondent à des matrices de transformation :

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

^(*) Voir page suivante

(*) D'une façon générale, une base dégénérée (R_1, R_2) de type E_m sera orientée de telle manière que, lors de l'opération $C_z(\alpha)$, elle se transforme comme suit :

$$\begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos m \alpha & \sin m \alpha \\ -\sin m \alpha & \cos m \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \end{bmatrix}$$

Cependant, pour les groupes C_{4v} et D_{2d} , on a toujours $m = 1$.

- règle d'orientation n° 2

Les opérations de symétrie σ_0 et $C_0(\pi)$ correspondent à des matrices de transformation :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

b) - Les types de symétrie des fonctions d'onde.

Avant toute chose, il faut connaître avec précision les fonctions d'onde du problème. On sait qu'elles sont définies à un facteur de phase arbitraire près. Le choix de ce facteur n'a aucune influence sur les valeurs propres du problème, mais il intervient dans la valeur des éléments matriciels non diagonaux et bien entendu, dans les transformations des fonctions d'onde. En pratique, nous utilisons les éléments matriciels des composantes du moment angulaire $\vec{P}$ calculés par KLEIN [48] et ceux des coordonnées normales et de leurs moments conjugués calculés par SHAFFER [49]. Ce choix d'éléments matriciels implique alors sans ambiguïté celui des fonctions d'ondes :

Pour le rotateur rigide symétrique :

$$\Psi_{JKM}(\theta, \varphi, \psi) = N_{JKM} \Theta_{JKM}(\theta) e^{iK\varphi} e^{iM\psi} \quad (13)$$

avec : $\Theta_{JKM}(\theta) = t^{\frac{d}{2}} (1-t)^{\frac{s}{2}} G_p(1+d+s, 1+d, t)$

$$t = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta) \quad ; \quad d = |M-K|$$

$$s = |M+K| \quad ; \quad p = J - \frac{1}{2} (d+s)$$

où $G_p(a, b, t)$ est un polynôme de JACOBI,

et

$$N_{JKM} = \left[\frac{(2p+d+s+1)(p+s+d)!(p+d)!}{8\pi^2 p! (d!)^2 (p+s)!} \right]^{\frac{1}{2}} (-1)^{\frac{1}{2}|M-K| + \frac{1}{2}(M-K)}$$

Pour l'oscillateur à une dimension

$$\Psi_{\nu_n}(q_n) = N_{\nu_n} e^{-\frac{q_n^2}{2}} H_{\nu_n}(q_n) \quad (14)$$

avec $N_{\nu_n} = \left[\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^{\nu_n} \nu_n!} \right]^{\frac{1}{2}}$

$H_{\nu_n}(q_n)$ étant un polynôme d'HERMITE

Pour l'oscillateur à deux dimensions

$$\Psi_{\nu_t \ell_t}(r_t, \chi_t) = N_{\nu_t \ell_t} e^{-\frac{\rho_t}{2}} \rho_t^{\frac{|\ell_t|}{2}} L_{\frac{\nu_t - |\ell_t|}{2}}^{|\ell_t|}(\rho_t) e^{i \ell_t \chi_t} \quad (15)$$

Nous utilisons ici non plus les coordonnées normales q_{t_1} et q_{t_2} mais des coordonnées polaires liées aux précédentes par les relations

$$q_{t_1} = r_t \cos \chi_t$$

$$q_{t_2} = r_t \sin \chi_t$$

D'autre part : $\rho_t = r_t^2$; $\sigma = \frac{1}{2}(\nu_t + |\ell_t|)$

$$N_{\nu_t \ell_t} = \frac{\left[\left(\frac{\nu_t - |\ell_t|}{2} \right)! \right]^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{\nu_t + |\ell_t|}{2} \right)! \right]^{\frac{3}{2}}} (-1)^{\frac{1}{2} \ell_t - \frac{1}{2} |\ell_t|}$$

$L_{\frac{|\ell_t|}{2}}^{|\ell_t|}(\rho_t)$ étant un polynôme de LAGUERRE associé.

On trouve dans le Tableau [VIII] la transformation des coordonnées rotationnelles θ , ψ et φ , et

TABLEAU VIII

- Transformations des coordonnées sous l'effet des opérations de symétrie -

Opérations de symétrie		coordonnées rotationnelles	coordonnées vibrationnelles
Groupe C_{4v}	$C_3(\frac{\pi}{2})$	$\theta \longrightarrow \theta$ $\psi \longrightarrow \psi$ $\varphi \longrightarrow \varphi + \frac{\pi}{2}$	$q_n \longrightarrow \pm q_n$ (type A ou B) $r_t \longrightarrow r_t$ $\chi_t \longrightarrow \chi_t - \frac{\pi}{2}$
	σ_o	$\theta \longrightarrow \pi - \theta$ $\psi \longrightarrow \psi + \pi$ $\varphi \longrightarrow \pi - \varphi$	$q_n \longrightarrow \pm q_n$ (type 1 ou 2) $r_t \longrightarrow r_t$ $\chi_t \longrightarrow -\chi_t$
Groupe D_{2d}	$S_6(\frac{\pi}{2})$	$\theta \longrightarrow \theta$ $\psi \longrightarrow \psi$ $\varphi \longrightarrow \varphi + \frac{3\pi}{2}$	$q_n \longrightarrow \pm q_n$ (type A ou B) $r_t \longrightarrow r_t$ $\chi_t \longrightarrow \chi_t - \frac{\pi}{2}$
	$C_o(\pi)$	$\theta \longrightarrow \pi - \theta$ $\psi \longrightarrow \psi + \pi$ $\varphi \longrightarrow -\varphi$	$q_n \longrightarrow \pm q_n$ (type 1 ou 2) $r_t \longrightarrow r_t$ $\chi_t \longrightarrow -\chi_t$

vibrationnelles $q_n, \dots, r_t, \dots, \chi_t, \dots$ sous l'effet des opérations de symétrie. A partir de ce tableau, on peut décrire le comportement des fonctions

Ψ_{JKM} du rotateur rigide

Ψ_{v_n} des oscillateurs à une dimension

Ψ_{v_t, l_t} des oscillateurs à deux dimensions

qui est donné dans les Tableaux [IX] et [X].

Dans les Tableaux [XI] et [XII] on donne le comportement des fonctions d'onde de vibration-rotation

$\Psi_{J, K, M, v_n, \dots, v_t, \dots, l_t, \dots}$

que nous écrirons pour plus de simplicité $\Psi_{K, l_t, \dots}$.

TABLEAU IX

- Transformations des fonctions d'onde rotationnelles et vibrationnelles pour le groupe C_{4v} -

Opération $C_2(\frac{\pi}{2})$

$$\Psi_{JKM} \longrightarrow e^{iK\frac{\pi}{2}} \Psi_{JKM}$$

$$\Psi_{\nu_n} \longrightarrow \begin{cases} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type A} \\ (-1)^{\nu_n} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type B} \end{cases}$$

$$\Psi_{\nu_t l_t} \longrightarrow e^{-i l_t \frac{\pi}{2}} \Psi_{\nu_t l_t}$$

Opération σ_v

$$\Psi_{JKM} \longrightarrow e^{i\pi(J+K)} \Psi_{J,-KM}$$

$$\Psi_{\nu_n} \longrightarrow \begin{cases} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type } A_1 \text{ ou } B_1 \\ (-1)^{\nu_n} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type } A_2 \text{ ou } B_2 \end{cases}$$

$$\Psi_{\nu_t l_t} \longrightarrow e^{i\pi l_t} \Psi_{\nu_t, -l_t}$$

T A B L E A U X

- Transformations des fonctions d'onde rotationnelles et vibrationnelles pour le groupe D_{2d}

Opération $S_z \left(\frac{\pi}{2} \right)$

$$\Psi_{JKM} \longrightarrow e^{iK \left(\frac{3\pi}{2} \right)} \Psi_{JKM}$$

$$\Psi_{\nu_n} \longrightarrow \begin{cases} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type A} \\ (-1)^{\nu_n} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type B} \end{cases}$$

$$\Psi_{\nu_t l_t} \longrightarrow e^{-i l_t \frac{\pi}{2}} \Psi_{\nu_t l_t}$$

Opération $C_2(\pi)$

$$\Psi_{JKM} \longrightarrow e^{i\pi J} \Psi_{J, -K M}$$

$$\Psi_{\nu_n} \longrightarrow \begin{cases} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type } A_1 \text{ ou } B_1 \\ (-1)^{\nu_n} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type } A_2 \text{ ou } B_2 \end{cases}$$

TABLEAU XI

- Types de symétrie des fonctions propres de vibration-rotation pour le groupe C_{4v}

Opération $C_{\frac{\pi}{2}}$

$$\Psi_{K l_t \dots} \longrightarrow e^{i \frac{\pi}{2} (K - \sum_t l_t + 2 \sum_n v_n^{(B)})} \Psi_{K l_t}$$

$$\text{Si } K - \sum_t l_t + 2 \sum_n v_n^{(B)} \begin{cases} = 4p & \Psi_{K l_t \dots} \text{ est du type A} \\ = 2(2p+1) & \Psi_{K l_t \dots} \text{ est du type B} \\ = 2p+1 & \Psi_{K l_t \dots} \text{ est du type E} \end{cases}$$

Opération σ_v

$$\Psi_{K l_t \dots} \longrightarrow e^{i \pi (J+K + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)})} \Psi_{-K, -l_t}$$

$$\Psi^+ \longrightarrow e^{i \pi (J+K + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)})} \Psi^+$$

$$\Psi^- \longrightarrow e^{i \pi (J+K + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)} + 1)} \Psi^-$$

Si $J+K + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)}$ est pair (*)

Ψ^+ est du type A_1 ou B_1 , Ψ^- du type A_2 ou B_2

Si $J+K + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)}$ est impair

Ψ^+ est du type A_2 ou B_2 , Ψ^- du type A_1 ou B_1

(*) Si $K = l_t = l_{t'} = \dots = 0$, la fonction $\Psi_{K=0, l_t=l_{t'}=\dots=0}$ se comporte comme Ψ^+

TABLEAU XII

- Types de symétrie des fonctions propres de vibration - notation pour le groupe D_{2d}

Opération $S_B(\frac{\pi}{2})$

$$\Psi_{K l_t \dots} \longrightarrow e^{-i \frac{\pi}{2} (K + \sum_t l_t + 2 \sum_n v_n^{(B)})} \Psi_{K l_t \dots}$$

$$\text{Si } K + \sum_t l_t + 2 \sum_n v_n^{(B)} \begin{cases} = 4p & \Psi_{K l_t \dots} \text{ est du type A} \\ = 2(2p+1) & \Psi_{K l_t \dots} \text{ est du type B} \\ = 2p+1 & \Psi_{K l_t \dots} \text{ est du type E} \end{cases}$$

Opération $C_0(\pi)$

$$\Psi_{K l_t \dots} \longrightarrow e^{i \pi (J + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)})} \Psi_{-K, -l_t}$$

$$\Psi^+ \longrightarrow e^{i \pi (J + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)})} \Psi^+$$

$$\Psi^- \longrightarrow e^{i \pi (J + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)} + 1)} \Psi^-$$

Si $J + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)}$ est pair (*)

Ψ^+ est du type A_1 ou B_1 , Ψ^- du type A_2 ou B_2

Si $J + \sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)}$ est impair

Ψ^+ est du type A_2 ou B_2 , Ψ^- du type A_1 ou B_1

(*) Si $K = l_t = l_{t'} = \dots = 0$, la fonction $\Psi_{K=0, l_t=l_{t'}=\dots=0}$ se comporte comme Ψ^+

D'autre part, il est nécessaire de distinguer les différentes vibrations non dégénérées qui peuvent être du type A_1 , A_2 , B_1 ou B_2 . En particulier, nous désignons les nombres quantiques vibrationnels par

$v_n^{(2)}$ pour les vibrations A_2 ou B_2

et $v_n^{(B)}$ pour les vibrations B_1 ou B_2 .

On constate en effectuant les opérations de symétrie σ_o (pour C_{4v}) et $C_o(\pi)$ (pour D_{2d}) que seuls $|K|$ et le produit Kl_t sont conservés et non séparément K et l_t . On est alors amené, pour réduire complètement la matrice $[H^\dagger]$ à choisir de nouvelles fonctions Ψ^+ et Ψ^- ainsi définies :

$$\Psi_{|K|l_t}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_n \Psi_{v_n} \left[\Psi_{|K|l_t} \Psi_{v_t l_t} \pm \Psi_{-|K|l_t} \Psi_{v_t, -l_t} \right] \quad (16)$$

Lors des dédoublements entre niveaux A_1 et A_2 ou B_1 et B_2 ce sont les niveaux correspondant aux fonctions Ψ^+ et Ψ^- qui sont séparés.

c) - Réalité des éléments matriciels.

Un élément matriciel non diagonal par rapport à K et aux l_t est défini par la relation* :

$$\langle K, l_t \dots | H^\dagger | K', l_t' \dots \rangle = \int_{\mathcal{C}} \overline{\Psi}_{K l_t \dots} H^\dagger \Psi_{K' l_t' \dots} d\mathcal{C} \quad (17)$$

où $d\mathcal{C}$ est l'élément de volume dans l'espace de configuration.

En utilisant les propriétés des polynômes de JACOBI, G.TARRAGO a montré que l'on a :

$$\int_{\mathcal{C}} \overline{\Psi}_{K l_t \dots} | H^\dagger | \Psi_{K' l_t' \dots} d\mathcal{C} = (-1)^{\Delta K} \int_{\mathcal{C}} \overline{\Psi}_{-K, -l_t \dots} | H^\dagger | \Psi_{-K', -l_t' \dots} d\mathcal{C} \quad (18)$$

Exprimons maintenant que l'intégrale apparaissant dans la relation (17) est une intégrale définie, c'est-à-dire que sa valeur est indépendante du système de référence, et qu'en particulier elle restera inchangée lors d'une opération de symétrie.

Considérons l'opération $C_z(\frac{\pi}{2})$ du groupe C_{4v} . Le Tableau XI permet d'écrire la transformation suivante :

$$\int_{\mathcal{C}} \overline{\Psi}_{K l_t \dots} H^\dagger \Psi_{K' l_t' \dots} d\mathcal{C} \xrightarrow{C_z(\frac{\pi}{2})} \int_{\mathcal{C}} e^{-i\frac{\pi}{2}(K - \sum_t l_t + 2 \sum_n v_n^{(B)})} \overline{\Psi}_{K l_t} | H^\dagger | e^{i\frac{\pi}{2}(K' - \sum_t l_t' + 2 \sum_n v_n^{(B)})} \Psi_{K' l_t'} d\mathcal{C}$$

Cette dernière intégrale peut s'écrire :

$$e^{i\frac{\pi}{2}(\Delta K - \sum_t \Delta l_t)} \int_{\mathcal{C}} \overline{\Psi}_{K l_t} | H^\dagger | \Psi_{K' l_t'} d\mathcal{C}$$

* L'opération de conjugaison complexe est indiquée par un trait horizontal au-dessus de la quantité complexe.

Cette quantité doit être égale à l'intégrale initiale, on doit donc avoir $\Delta K - \sum_t \Delta l_t = 4p$ ($p=0, \pm 1, \pm 2 \dots$) pour que l'intégrale initiale ne soit pas nulle.

En conséquence, puisque l'intégrale initiale définit l'élément matriciel $\langle K, l_t | H^\dagger | K', l_t \rangle$ ce dernier sera non nul uniquement si $\Delta K - \sum_t \Delta l_t = 4p$. Nous retrouvons ici la règle proposée par G.AMAT. On trouverait de même en étudiant l'opération $S_z(\frac{\pi}{2})$ dans le groupe D_{2d} que la condition de non nullité d'un élément matriciel est donnée par $\Delta K + \sum_t \Delta l_t = 4p$.

Etudions maintenant les secondes opérations de symétrie des groupes C_{4v} et D_{2d} .

Groupe C_{4v}

Le Tableau XI permet d'écrire :

$$\int_{\sigma} \overline{\Psi}_{K l_t} | H^\dagger | \Psi_{K' l_t} d\sigma \xrightarrow{\sigma_0} \int_{\sigma} e^{-i\pi(J+K+\sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)})} \overline{\Psi}_{-K-l_t} H^\dagger e^{i\pi(J+K'+\sum_t l_t + \sum_n v_n^{(2)})} \Psi_{-K', -l_t} d\sigma$$

intégrale qui s'écrit :

$$e^{i\pi(\Delta K + \sum_t \Delta l_t)} \int_{\sigma} \overline{\Psi}_{-K-l_t} | H^\dagger | \Psi_{-K', -l_t} d\sigma$$

Cette quantité doit être égale à l'intégrale initiale, par conséquent, en se rappelant que Δl_t est pair (ne pouvant prendre que les valeurs $v_t, v_t-2, v_t-4 \dots 0$ ou 1) on a

$$\int_{\sigma} \overline{\Psi}_{K l_t} | H^\dagger | \Psi_{K' l_t} d\sigma = (-1)^{\Delta K} \int_{\sigma} \overline{\Psi}_{-K-l_t} | H^\dagger | \Psi_{-K', -l_t} d\sigma \quad (19)$$

La comparaison des relations (18) et (19) permet d'écrire (en

remplaçant $-K$ par K et $-\ell_t$ par ℓ_t) :

$$\int_{\bar{\sigma}} \overline{\Psi}_{K, \ell_t} |H^\dagger| \Psi_{K', \ell'_t} d\bar{\sigma} = \int_{\bar{\sigma}} \overline{\Psi}_{K, \ell_t} |H^\dagger| \Psi_{K', \ell'_t} d\bar{\sigma}$$

Par conséquent, d'après (17) :

$$\langle K, \ell_t | H^\dagger | K', \ell'_t \rangle = \langle K, \ell_t | H^\dagger | K', \ell'_t \rangle \quad (20)$$

Les éléments matriciels sont donc réels, ou encore, $H^\dagger$ étant hermitien, les éléments symétriques par rapport à la diagonale principale sont égaux.

Groupe D_{2d}

De la même façon, pour l'opération $C_0(\pi)$ nous avons :

$$\int_{\bar{\sigma}} \overline{\Psi}_{K, \ell_t} |H^\dagger| \Psi_{K', \ell'_t} d\bar{\sigma} \xrightarrow{C_0(\pi)} e^{i\pi \Sigma_t \Delta \ell_t} \int_{\bar{\sigma}} \overline{\Psi}_{-K, -\ell_t} |H^\dagger| \Psi_{-K', -\ell'_t} d\bar{\sigma}$$

Soit, puisque $\Delta \ell_t$ est pair et que cette quantité doit être égale à l'intégrale initiale :

$$\int_{\bar{\sigma}} \overline{\Psi}_{K, \ell_t} |H^\dagger| \Psi_{K', \ell'_t} d\bar{\sigma} = \int_{\bar{\sigma}} \overline{\Psi}_{-K, -\ell_t} |H^\dagger| \Psi_{-K', -\ell'_t} d\bar{\sigma} \quad (21)$$

La comparaison de (18) et (21) permet d'écrire :

$$(-1)^{\Delta K} \int_{\bar{\sigma}} \overline{\Psi}_{K, \ell_t} |H^\dagger| \Psi_{K', \ell'_t} d\bar{\sigma} = \int_{\bar{\sigma}} \overline{\Psi}_{K, \ell_t} |H^\dagger| \Psi_{K', \ell'_t} d\bar{\sigma}$$

où l'on a remplacé $-K$ par K et $-\ell_t$ par ℓ_t . On en déduit d'après (17) la relation entre éléments matriciels.

$$(-1)^{\Delta K} \langle K, \ell_t | H^\dagger | K', \ell'_t \rangle = \langle K, \ell_t | H^\dagger | K', \ell'_t \rangle .$$

$\Delta \ell_t$ étant nécessairement pair, la règle de G.AMAT impose que ΔK soit lui aussi pair. Les éléments matriciels sont donc réels.

3) - Les niveaux d'énergie des molécules à symétrie quaternaire

Les niveaux d'énergie sont calculés en excluant la possibilité de résonance accidentelle, autrement dit, nous nous plaçons dans la situation où les niveaux vibrationnels sont bien séparés ; alors, l'écart entre les niveaux est beaucoup plus grand que les éléments de couplage non diagonaux par rapport aux ψ_g . Ceci signifie que les transformations de contact définies dans le premier chapitre sont parfaitement licites. D'autre part, la situation $J \simeq 30$, $K \simeq 1$ ne sera pas envisagée dans ce calcul car dans ce cas des éléments matriciels du type $\langle K | K \pm 4 \rangle$ interviennent en résonance forte et empêchent d'exprimer l'énergie sous une forme littérale. En effet, il faut alors résoudre pour chaque valeur de J des équations séculaires généralement de degré $2J + 1$. La résolution de telles équations se fait par machine électronique et ne peut donner que des résultats numériques, se rapportant à une molécule particulière. Nous n'étudions donc que les cas :

$$A : J \simeq K \simeq 1$$

$$B : J \simeq K \simeq 30$$

Quelle précision demandons-nous aux résultats ?

S'il est raisonnable de se limiter au quatrième ordre d'approximation pour interpréter les spectres de vibration-rotation (ce qui correspond à une précision de l'ordre du $\frac{1}{1.000} \text{ cm}^{-1}$) il n'en est pas de même pour les spectres de rotation pure. Ces derniers, observés généralement dans le domaine des microondes par des méthodes radioélectriques sont obtenus avec une résolution supérieure à celle que l'on obtient en infrarouge et l'on y décèle des effets beaucoup plus fins. Dans ce cas, un calcul au sixième ordre d'approximation n'est pas dénué de sens et c'est la précision que nous adoptons pour les fréquences de rotation pure. Néanmoins compte tenu de l'état embryonnaire des recherches expérimentales sur les molécules à symétrie quaternaire, il est réaliste de se limiter au calcul des transitions de rotation pure dans des états vibrationnels où au plus une vibration dégénérée est excitée par un quantum. C'est donc dans ces états seulement que nous calculons les corrections du sixième ordre à l'énergie. Rappelons que les transitions de rotation pure sont généralement observées pour des valeurs faibles de J et K ; alors les contributions à l'énergie du sixième

ordre des hamiltoniens $h_5^\dagger$ et $h_6^\dagger$ sont indépendantes de J et disparaissent lors du calcul des fréquences.

Pour les autres états vibrationnels dans lesquels nous ne calculons pas les fréquences des transitions de rotation pure, nous nous limitons au quatrième ordre d'approximation.

Pratiquement, le calcul des niveaux d'énergie s'effectue ainsi : suivant les valeurs de J et K , on cherche les éléments matriciels susceptibles de contribuer dans l'énergie, à l'ordre d'approximation désiré, afin d'écrire la matrice hamiltonienne. On réduit ensuite cette matrice par un choix approprié de fonctions d'onde, c'est-à-dire en utilisant les fonctions symétriques et antisymétriques Ψ^+ et Ψ^- . Enfin, les sous-matrices restantes sont diagonalisées par une méthode de perturbation ou par résolution de déterminants d'ordre deux suivant l'importance des éléments non diagonaux. Ce calcul a été effectué pour les états vibrationnels suivants :

- aucune vibration dégénérée n'est excitée (*)

Les niveaux caractérisés par la valeur $|K| = 2$ sont dédoublés par l'élément matriciel $R_6 J(J+1)[J(J+1)-2]$.

(*) Un nombre quelconque de vibrations non dégénérées peut être excité. Il en sera de même pour les autres états vibrationnels étudiés.

Pour les autres valeurs de $|K|$, toutes les contributions à l'énergie à considérer sont diagonales ;

- une vibration dégénérée est excitée par un quantum : $\mathcal{U}_t=1$

Si J et K sont faibles, les éléments non diagonaux de la forme $\langle K, l_t | K \pm 2, l_t \pm 2\varepsilon \rangle$ avec $\varepsilon = \pm 1$, provoquent des résonances faibles pour toutes les valeurs de K , sauf pour $|K| = 1$ où la perturbation devient un dédoublement. Pour $|K| \neq 1$ on peut exprimer l'énergie en fonction du produit Kl_t alors que pour $|K| = 1$, à une valeur du produit Kl_t correspondent deux niveaux séparés. La dégénérescence du premier ordre est donc levée.

Si J et K sont grands, les contributions à l'énergie jusqu'au quatrième ordre sont purement diagonales ;

- une vibration dégénérée est excitée par deux quanta :

$$\mathcal{U}_t = 2$$

Pour une valeur donnée de K , des éléments non diagonaux de $h_2^\dagger$, avec des corrections de $h_4^\dagger$ couplent les niveaux $l_t = 2$ et $l_t = -2$ et provoquent des résonances, fortes si J et K sont voisins de l'unité, faibles si J et K sont grands. Pour $J \approx K \approx 1$, il faut donc résoudre

les déterminants des matrices correspondant à $|\ell_t| = 2$, pour chaque valeur de K . Si J et K sont grands le calcul peut être effectué par une méthode de perturbation.

- deux vibrations dégénérées sont excitées chacune par un quantum : $\nu_t = \nu_{t'} = 1$.

Pour une valeur donnée de K , des éléments non diagonaux de h_0^+ , corrigés par des termes de h_4^+ couplent les niveaux

$$\ell_t = \ell_{t'} = 1 \quad \text{et} \quad \ell_t = \ell_{t'} = -1 \quad \text{d'une part,}$$

$$\ell_t = -\ell_{t'} = 1 \quad \text{et} \quad \ell_t = -\ell_{t'} = -1 \quad \text{d'autre part.}$$

Comme pour l'état $\nu_t = 2$, les résonances provoquées peuvent être fortes ou faibles suivant les valeurs de J et K .

Les expressions des niveaux d'énergie se trouvent dans les Tableaux [XIII]. Les numéros de 1 à 6 se rapportent aux états vibrationnels suivants :

$$\left. \begin{array}{l}
 1 - \quad \nu_t = \nu_{t'} = \dots = 0 \\
 2 - \quad \nu_t = 1 ; \ell_t = \pm 1 \\
 3 - \quad \nu_t = 2 ; \ell_t = 0 \\
 4 - \quad \nu_t = 2 ; \ell_t = \pm 2 \\
 5 - \quad \nu_t = \nu_{t'} = 1 ; \ell_t = -\ell_{t'} = \pm 1 \\
 6 - \quad \nu_t = \nu_{t'} = 1 ; \ell_t = \ell_{t'} = \pm 1
 \end{array} \right\} \nu_{t'} = \dots = 0 \left\{ \nu_n, \nu_{n'} \dots \text{arbitraires} \right.$$

Comme nous l'avons signalé, seuls sont envisagés les cas $J \approx K \approx 1$ et $J \approx K \approx 30$, appelés respectivement A et B.

Les Tableaux [XIII] donnent l'expression des niveaux d'énergie en fonction des nombres quantiques rotationnels J et K , et de coefficients dépendants à la fois des paramètres moléculaires et des nombres quantiques vibrationnels. Certains de ces coefficients, développés en série en fonction des nombres quantiques vibrationnels dans le Tableau [XIV] sont constitués de termes a, b, c d'autant plus petits qu'ils sont de degrés plus élevés dans le développement.

Ceci permet de développer de même les contributions

à l'énergie et les colonnes de droite des Tableaux [XIII] donnent les indices k pour 1 , 2 ou 3 termes du développement selon les besoins.

Les contributions à l'énergie sont données dans les Tableaux [XIII] jusqu'au quatrième ordre, sauf pour les Tableaux 1 A et 2 A , où sont données les contributions rotationnelles jusqu'au sixième ordre.

A partir des Tableaux [XIII], on obtient l'expression des niveaux d'énergie en additionnant les diverses contributions écrites les unes sous les autres. En fait, ce procédé n'est immédiat que pour les Tableaux 1B , 2B , 3A , 3B , 4B , 5B et 6B. Pour les autres Tableaux, une formule unique ne peut être donnée pour toutes les valeurs des nombres quantiques. Aussi, en bas du tableau donne-t-on des contributions différentes suivant les valeurs, soit de K , soit du produit Kl_t . De plus, les dédoublement qui peuvent se produire conduisent à différencier les expressions correspondant aux états ψ^+ et ψ^- . Donnons comme exemple le tableau 2A qui se présente schématiquement comme suit :

TABLEAU 2A

		I
$ K \neq 1$		II
$Kl_t = 1$	Etat $\Psi_{1,1}^+$	III
	Etat $\Psi_{1,1}^-$	IV
$Kl_t = -1$	Etat $\Psi_{1,-1}^+$	V
	Etat $\Psi_{1,-1}^-$	VI

Nous numérotons de I à VI, les contributions successives. L'expression de l'énergie s'obtient en additionnant les contributions de la façon que voici :

Si $|K| \neq 1$ I + II

Si $K\ell_t = 1$ pour l'état $\Psi_{1,1}^+$ I + III

pour l'état $\Psi_{1,1}^-$ I + IV

Si $K\ell_t = -1$ pour l'état $\Psi_{1,-1}^+$ I + V

pour l'état $\Psi_{1,-1}^-$ I + VI

L'utilisation des autres Tableaux se déduit aisément de cet exemple.

Enfin, dans les Tableaux 4A, 5A et 6A, pour $K \neq 0$, il existe pour chaque valeur de $|K|$ deux niveaux d'énergie, $E_{(|K|)}^+$ et $E_{(|K|)}^-$, correspondant chacun à une fonction d'onde qui est une combinaison linéaire des fonctions Ψ^+ et Ψ^- ; ceci est indiqué par un double signe, dont le signe supérieur correspond au niveau que nous appelons $E_{(|K|)}^+$ le signe inférieur au niveau $E_{(|K|)}^-$

T A B L E A U X XIII

ENERGIES DE VIBRATION-ROTATION POUR LES MOLECULES
APPARTENANT AUX GROUPES C_{4v} ET D_{2d}

TABLEAU 1 A

			J_K		
			a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$ $+ B_v^{xx} J(J+1)$ $+ (B_v^{yy} - B_v^{xx}) K^2$ $- D_e^J J^2 (J+1)^2$ $- D_e^{JK} J(J+1) K^2$ $- D_e^K K^4$			0	2	4
			2	4	6
			2	4	6
			6		
			6		
			6		
$ K \neq 2$	0				
$ K = 2$	Etat Ψ_2^+	$+ R_6 J(J+1) [J(J+1) - 2]$	6		
	Etat Ψ_2^-	$- R_6 J(J+1) [J(J+1) - 2]$	6		

T A B L E A U · 1 B

	h		
	a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$- D_v^J J^2(J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK} J(J+1)K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$+ H^J J^3(J+1)^3$	4		
$+ H^{JK} J^2(J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{JKK} J(J+1)K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		

TABLEAU 2A(2)

			h		
			a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$			0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$			2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$			2	4	6
$- 2 (\zeta_t B_v^{zz})_v K l_t$			2	4	6
$- D_e^J J^2 (J+1)^2$			6		
$- D_e^{JK} J(J+1) K^2$			6		
$- D_e^K K^4$			6		
$+ D_t^J J(J+1) K l_t$			6		
$+ D_t^K K^3 l_t$			6		
$ K \neq 1$	$- \frac{(G^t)^2 \alpha_{\pm}^2(2, J, K l_t)}{(K l_t + 1) [B_e^{zz} - B_e^{xx} + \zeta_t^2 B_e^{zz}]} + \frac{(F^t)^2 \alpha_{\mp}^2(2, J, K l_t)}{(K l_t - 1) [B_e^{zz} - B_e^{xx} - \zeta_t^2 B_e^{zz}]}$		6		
$K l_t = 1$	$\begin{matrix} \mathcal{E}^{tot} \\ \Psi_{1,1}^+ \end{matrix}$	$- \frac{(G^t)^2 \alpha_{\pm}^2(2, J, 1)}{2 [B_e^{zz} - B_e^{xx} + \zeta_t^2 B_e^{zz}]} + 2 J(J+1) F_{\text{eff}}^t$	6		
			4	6	
$K l_t = 1$	$\begin{matrix} \mathcal{E}^{tot} \\ \Psi_{1,1}^- \end{matrix}$	$- \frac{(G^t)^2 \alpha_{\pm}^2(2, J, 1)}{2 [B_e^{zz} - B_e^{xx} + \zeta_t^2 B_e^{zz}]} - 2 J(J+1) F_{\text{eff}}^t$	6		
			4	6	
$K l_t = -1$	$\begin{matrix} \mathcal{E}^{tot} \\ \Psi_{1,-1}^+ \end{matrix}$	$- \frac{(F^t)^2 \alpha_{\pm}^2(2, J, 1)}{2 [B_e^{zz} - B_e^{xx} - \zeta_t^2 B_e^{zz}]} + 2 J(J+1) G_{\text{eff}}^t$	6		
			4	6	
$K l_t = -1$	$\begin{matrix} \mathcal{E}^{tot} \\ \Psi_{1,-1}^- \end{matrix}$	$- \frac{(F^t)^2 \alpha_{\pm}^2(2, J, 1)}{2 [B_e^{zz} - B_e^{xx} - \zeta_t^2 B_e^{zz}]} - 2 J(J+1) G_{\text{eff}}^t$	6		
			4	6	

$$^{(a)} \alpha_{\pm}(2, J, K l_t) = [J(J+1) - K l_t(K l_t \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [J(J+1) - (K l_t \pm 1)(K l_t \pm 2)]^{\frac{1}{2}}$$

T A B L E A U 2 B

	h		
	a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$- 2 (\zeta_t B_v^{zz})_v K \ell_t$	1	3	
$- D_v^J J^2 (J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK} J(J+1) K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$+ \eta_t^J J(J+1) K \ell_t$	3		
$+ \eta_t^K K^3 \ell_t$	3		
$+ H^J J^3 (J+1)^3$	4		
$+ H^{JJK} J^2 (J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{JKK} J(J+1) K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		

T A B L E A U 3 A

	h		
	a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	2	4	
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	2	4	

T A B L E A U 3 B

	h		
	a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$- D_v^J J^2 (J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK} J(J+1) K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$+ H^J J^3 (J+1)^3$	4		
$+ H^{JK} J^2 (J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{JKK} J(J+1) K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		

TABLEAU 4A

			h		
			a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$ $+ B_v^{xx} J(J+1)$ $+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$			0	2	4
K ≠ 0	$\pm 4 \left\{ (\zeta_t^z B_e^{zz})^2 K^2 + 4 (U^t)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$		2		
	$+ \frac{2 K^2 \zeta_t^z B_e^{zz} \sum_s \eta_{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) - 16 U^t \sum_s q_4^s (v_s + \frac{d_s}{2})}{[(\zeta_t B_e^{zz})^2 K^2 + 4 (U^t)^2]^{\frac{1}{2}}}$		4		
K = 0	$\begin{matrix} \mathcal{G}^{lat} \\ \Psi_{0,2}^+ \end{matrix}$	$+ 8 U_{eff}^t$	2	4	
	$\begin{matrix} \mathcal{G}^{lat} \\ \Psi_{0,2}^- \end{matrix}$	$- 8 U_{eff}^t$	2	4	

T A B L E A U 4 B

	h		
	a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$- 2(\zeta_t^z B_v^{zz}) K l_t$	1	3	
$- D_v^J J^2(J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK} J(J+1) K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$+ \eta_t^J J(J+1) K l_t$	3		
$+ \eta_t^K K^3 l_t$	3		
$- \frac{16 (U_t)^2}{\zeta_t B_v^{zz} K l_t}$	3		
$+ H^J J^3(J+1)^3$	4		
$+ H^{JK} J^2(J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{Jkk} J(J+1) K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		

TABLE 1

			h		
			a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$			0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$			2	4	
$+(B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$			2	4	
$K \neq 0$	$\pm \left\{ 4K^2 (\zeta_e^z - \zeta_{e'}^z)^2 (B_e^{zz})^2 + (r^{tt'})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$		2		
	$\pm \frac{2K^2 (\zeta_e - \zeta_{e'}) B_e^{zz} \sum_s (\eta_{ts} - \eta_{t's}) (v_s + \frac{d_s}{2}) - 4r^{tt'} \sum_s g_{22}^s (v_s + \frac{d_s}{2})}{[4K^2 (\zeta_e - \zeta_{e'})^2 (B_e^{zz})^2 + (r^{tt'})^2]^{\frac{1}{2}}}$		4		
$K = 0$	$\begin{matrix} \text{stat} \\ \psi_{0,1,-1}^+ \end{matrix}$	$+ r_{eff}^{tt'}$	2	4	
	$\begin{matrix} \text{stat} \\ \psi_{0,1,-1}^- \end{matrix}$	$- r_{eff}^{tt'}$	2	4	

TABLEAU 5 B

	h		
	a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$- 2 [(\zeta_t B_v^{zz})_v - (\zeta_{t'} B_v^{zz})_{v'}] K \ell_t$	1	3	
$- D_v^J J^2 (J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK} J(J+1) K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$- \frac{(n^{tt'})^2}{4 B_e^{zz} (\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z) K \ell_t}$	3		
$+ (\eta_t^J - \eta_{t'}^J) J(J+1) K \ell_t$	3		
$+ (\eta_t^K - \eta_{t'}^K) K^3 \ell_t$	3		
$+ H^J J^3 (J+1)^3$	4		
$+ H^{JK} J^2 (J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{JKK} J(J+1) K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		

T A B L E A U 6 A

			k		
			a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$ $+ B_v^{\infty\infty} J(J+1)$ $+ (B_v^{\beta\beta} - B_v^{\infty\infty}) K^2$			0	2	4
$+ \left\{ 4K^2 (\zeta_t^{\beta\beta} + \zeta_{t'}^{\beta\beta})^2 (B_e^{\beta\beta})^2 + (S^{tt'})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$ $- \frac{2K^2 (\zeta_t^{\beta\beta} + \zeta_{t'}^{\beta\beta}) B_e^{\beta\beta} \sum_s (\eta_{ts} + \eta_{t's}) (v_s + \frac{d_s}{2}) - 4 S^{tt'} \sum_s g_{2,2+}^s (v_s + \frac{d_s}{2})}{[4K^2 (\zeta_t^{\beta\beta} + \zeta_{t'}^{\beta\beta})^2 B_e^{\beta\beta} + (S^{tt'})^2]^{\frac{1}{2}}}$			2		
$K \neq 0$				4	
$K = 0$	$\xi_{0,1,1}^{stat}$ $\Psi_{0,1,1}^+$	$+ S_{eff}^{tt'}$	2	4	
	$\xi_{0,1,1}^{stat}$ $\Psi_{0,1,1}^-$	$- S_{eff}^{tt'}$	2	4	

TABLEAU 6 B

	h		
	a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$- 2 K [(\zeta_t B^{zz})_v + (\zeta_{t'} B^{zz})_v] \ell_t$	1	3	
$- D_v^J J^2 (J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK} J(J+1) K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$- \frac{(S_{tt'})^2}{4 B_v^{zz} (\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) K \ell_t}$	3		
$+ (\eta_t^J + \eta_{t'}^J) J(J+1) K \ell_t$	3		
$+ (\eta_t^K + \eta_{t'}^K) K^3 \ell_t$	3		
$+ H^J J^3 (J+1)^3$	4		
$+ H^{JJK} J^2 (J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{JKK} J(J+1) K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		

T A B L E A U X XIV

COEFFICIENTS APPARAISSANT DANS LES EXPRESSIONS
DES ENERGIES OU DES FREQUENCES ^(a).

- 80 -
TABLEAU XIII

$\frac{E_v}{hc}$	$\left\{ \begin{array}{l} (a) \sum_s \omega_s (v_s + \frac{d_s}{2}) \\ (b) \sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} x_{ss'} (v_s + \frac{d_s}{2})(v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) + \sum_{\substack{t,t' \\ t \leq t'}} x_{tt'} l_t l_{t'} \\ (c) \sum_{\substack{ss's'' \\ s \leq s' \leq s''}} y_{ss's''} (v_s + \frac{d_s}{2})(v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2})(v_{s''} + \frac{d_{s''}}{2}) + \sum_{\substack{s,t,t' \\ t \leq t'}} y_{stt'} (v_s + \frac{d_s}{2}) l_t l_{t'} + \sum_s \Delta \omega_s (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$
B_v^{ii} (i=x,y,z)	$\left\{ \begin{array}{l} (a) B_e^{ii} \\ (b) -\sum_s \alpha_s^i (v_s + \frac{d_s}{2}) \\ (c) \sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} \gamma_{ss'}^i (v_s + \frac{d_s}{2})(v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) + \sum_{\substack{t,t' \\ t \leq t'}} \gamma_{tt'}^i l_t l_{t'} + \Delta B_e^{ii} \quad (b) \end{array} \right.$
D_v^i (i=J,JK,K)	$\left\{ \begin{array}{l} (a) D_e^i \\ (b) \sum_s \beta_s^i (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$
$(\zeta_t B^{zz})_v$	$\left\{ \begin{array}{l} (a) \zeta_t^z B_e^{zz} \\ (b) -\frac{1}{2} \sum_s \eta_{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) \\ (c) -\sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} \zeta_{ss'}^t (v_s + \frac{d_s}{2})(v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) - \sum_{\substack{t',t'' \\ t \leq t' \leq t''}} \zeta_{t't''}^t l_{t'} l_{t''} + \Delta (\zeta_t^z B_e^{zz}) \quad (c) \end{array} \right.$
F_{eff}^t	$\left\{ \begin{array}{l} (a) F^t \\ (b) \sum_s \rho_{22+}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$
G_{eff}^t	$\left\{ \begin{array}{l} (a) G^t \\ (b) \sum_s \rho_{22-}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$
U_{eff}^t	$\left\{ \begin{array}{l} (a) U^t \\ (b) \sum_s q_{4s}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$
$r_{\text{eff}}^{tt'}$	$\left\{ \begin{array}{l} (a) r^{tt'} \\ (b) 4 \sum_s q_{22-}^{tt's} (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$
$S_{\text{eff}}^{tt'}$	$\left\{ \begin{array}{l} (a) S^{tt'} \\ (b) 4 \sum_s q_{22+}^{tt's} (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$

Notes relatives au Tableau XIV

(a) - Un indice s désigne n'importe quelle vibration, dégénérée ou non.

- Un indice t désigne une vibration doublement dégénérée.

(b) - Cette constante est la somme de trois coefficients provenant des opérateurs :

P^4 de $h_2^\dagger$, P^2 de $h_4^\dagger$ et $r^4 P^2$ de $h_4^\dagger$

(c) - Cette constante est la somme de deux coefficients provenant des opérateurs :

$r^2 P^3$ de $h_3^\dagger$ et $r^2 P$ de $h_5^\dagger$

CHAPITRE III - LES FREQUENCES THEORIQUES DES TRANSITIONS
DE ROTATION PURE ET DE VIBRATION-ROTATION, POUR LES MOLECULES
A SYMETRIE QUATERNAIRE

1) - Les règles de sélection régissant les transitions
dipolaires électriques.

a) - Règles de sélection en vibration-rotation

Pour qu'une transition dipolaire électrique soit permise entre deux niveaux de vibration-rotation correspondant à des fonctions d'onde $\Psi^{(1)}$ et $\Psi^{(2)}$, l'une au moins des trois composantes du moment de transition doit être différente de zéro. Ces composantes s'expriment en fonction des composantes M_X , M_Y , M_Z du moment dipolaire $\vec{M}$ dans un système d'axes fixes de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \mu_{(12)}^X &= \int_{\tau} \overline{\Psi^{(1)}} M_X \Psi^{(2)} d\tau \\ \mu_{(12)}^Y &= \int_{\tau} \overline{\Psi^{(1)}} M_Y \Psi^{(2)} d\tau \\ \mu_{(12)}^Z &= \int_{\tau} \overline{\Psi^{(1)}} M_Z \Psi^{(2)} d\tau \end{aligned} \quad (23)$$

Si l'on développe dans ces expressions M_x , M_y et M_z en fonction de leurs composantes dans le système d'axes Oxyz lié à la molécule on détermine aisément les règles de sélection en vibration pure et en vibration-rotation [15].

En vibration pure on distingue pour les molécules à symétrie axiale deux types de transitions dont la structure rotationnelle est généralement caractéristique.

- Les bandes parallèles pour lesquelles l'expression de $\mathcal{M}_{(12)}^x, \mathcal{M}_{(12)}^y, \mathcal{M}_{(12)}^z$ en fonction des composantes de $\vec{M}$ dans le système Oxyz lié à la molécule font intervenir la composante M_z , dirigée suivant l'axe moléculaire. Le moment de transition est alors parallèle à cet axe. L'ensemble de ces bandes est essentiellement constitué par les transitions entre états vibrationnels non dégénérés.

- Les bandes perpendiculaires pour lesquelles l'expression de $\mathcal{M}_{(12)}^x, \mathcal{M}_{(12)}^y, \mathcal{M}_{(12)}^z$ en fonction des composantes de $\vec{M}$ dans Oxyz font intervenir M_x et M_y . Le moment de transition est alors perpendiculaire à l'axe moléculaire. Dans ce cas, généralement, un état vibrationnel de la transition est doublement dégénéré, l'autre étant non dégénéré.

En vibration-rotation, les règles de sélection sont les suivantes :

$$\Delta K = 0 \quad ; \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{si} \quad K \neq 0$$

$$\Delta K = 0 \quad ; \quad \Delta J = \pm 1 \quad \text{si} \quad K = 0$$

Pour les bandes perpendiculaires :

$$\Delta K = \pm 1 \quad ; \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

Afin de compléter les règles de sélection, on utilise les propriétés de symétrie des niveaux de vibration-rotation, relativement au groupe complet de recouvrement de la molécule. On écrit que les éléments de matrices $M_{(12)}^X$, $M_{(12)}^Y$ et $M_{(12)}^Z$ sont invariants quand on effectue les opérations de symétrie du groupe de la molécule. Pour tenir compte de tous les dédoublements possibles, on doit utiliser, non plus les fonctions ψ^0

mais les fonctions symétrisées Ψ^+ et Ψ^- qui réduisent complètement la matrice hamiltonienne.

- Groupe C_{4v}

Sous l'effet de l'opération $C_2(\frac{\pi}{2})$, qui n'affecte pas le trièdre fixe, M_X , M_Y et M_Z sont invariants. Les composantes du moment de transition se transforment de la manière suivante :

$$\tilde{M}_{(12)}^\Gamma = e^{i\frac{\pi}{2}(\Delta K - \sum_t \Delta l_t + 2 \sum_n \Delta v_n^{(B)})} M_{(12)}^\Gamma$$

où $\Gamma = X, Y$ ou Z et où $v_n^{(B)}$ est le nombre quantique d'une vibration du type B_1 ou B_2 . Pour que $M_{(12)}^\Gamma$ soit invariant, il faut que

$$\Delta K - \sum_t \Delta l_t + 2 \sum_n \Delta v_n^{(B)} = 4p \quad (24)$$

avec $p = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$

Considérons maintenant l'opération σ_0 . Cette opération de 2ème espèce inverse le trièdre fixe OXYZ, par conséquent M_X , M_Y et M_Z changent de signe. L'invariance de $J_{(12)}^n$ conduit aux résultats suivants :

si $\Delta J + \Delta K + \sum_t \Delta l_t + \sum_n \Delta v_n^{(2)}$ est impair, les transitions

sont du type : $\psi^+ \longrightarrow \psi^+$ ou $\psi^- \longrightarrow \psi^-$

si $\Delta J + \Delta K + \sum_t \Delta l_t + \sum_n \Delta v_n^{(2)}$ est pair, elles sont du type :

$\psi^+ \longrightarrow \psi^-$

- Groupe D_{2d}

L'opération $S_z(\frac{\pi}{2})$ inverse le trièdre OXYZ, M_X , M_Y et M_Z changent de signe. L'invariance du moment de transition exige que

$$\Delta K + \sum_t \Delta l_t + 2 \sum_n \Delta v_n^{(B)} + 2 = 4p \quad (25)$$

La seconde opération, $C_0(\pi)$ conduit aux règles suivantes :

si $\Delta J + \sum_t \Delta \ell_t + \sum_n \Delta \nu_n^{(2)}$ est pair, les transitions sont

du type $\Psi^+ \longrightarrow \Psi^+$ ou $\Psi^- \longrightarrow \Psi^-$

si $\Delta J + \sum_t \Delta \ell_t + \sum_n \Delta \nu_n^{(2)}$ est impair, elles sont du type :

$$\Psi^+ \longrightarrow \Psi^-$$

Toutes ces relations et règles peuvent être exprimées en fonction des types de symétrie des niveaux d'énergie :

- Groupe C_{4v}

Les composantes M_X , M_Y et M_Z sont du type A_2 .
Les transitions auront lieu entre des niveaux $\Psi^{(1)}$ et $\Psi^{(2)}$ tels que le produit des représentations de $\Psi^{(1)}$ et $\Psi^{(2)}$ contienne au moins une représentation du type A_2 .

Elles doivent donc se faire comme suit :

$$A_1 \longleftrightarrow A_2$$

$$B_1 \longleftrightarrow B_2$$

$$E \longleftrightarrow E$$

- Groupe D_{2d}

M_X , M_Y et M_Z sont du type B_1 et les transitions permises sont :

$$A_1 \longleftrightarrow B_1$$

$$A_2 \longleftrightarrow B_2$$

$$E \longleftrightarrow E$$

b) - Règles de sélection en rotation pure

Lors d'une transition entre deux niveaux d'énergie d'un même état vibrationnel, le calcul des éléments de

matrice des composantes M_X , M_Y et M_Z du moment dipolaire conduit aux règles bien connues :

$$\Delta K = 0 ; \Delta J = + 1$$

D'autre part, en cas de dédoublement A_1 , A_2 ou B_1 , B_2 les transitions permises sont :

$$\Psi^+ \longrightarrow \Psi^+$$

ou

$$\Psi^- \longrightarrow \Psi^-$$

L'ensemble des règles de sélection est résumé dans les Tableaux [XV] et [XVI].

2) - Les fréquences des transitions dans les spectres de rotation pure (*).

Bien entendu, les molécules du groupe D_{2d} ,

(*) Ce travail a fait l'objet d'une publication antérieure [20] .

n'ayant pas de moment dipolaire permanent, n'ont pas de spectre de rotation pure^(*).

Les fréquences des raies ont été calculées en tenant compte des corrections du sixième ordre à l'énergie pour deux types d'états vibrationnels. Les résultats sont donnés dans les Tableaux [XVII], où l'on a supposé J et K faibles.

Dans le Tableau 1, nous donnons les fréquences des transitions rotationnelles dans l'état fondamental, et d'une manière plus générale dans un état vibrationnel où seules des vibrations non dégénérées sont excitées.

Dans le Tableau 2, nous donnons les fréquences des transitions rotationnelles dans un état vibrationnel où, en plus de vibrations non dégénérées, une vibration dégénérée est excitée par un quantum.

Les contributions aux fréquences sont exprimées

(*)

Voir note page suivante

(*) Note de la page précédente.

Ceci n'est vrai en toute rigueur, que pour l'état vibrationnel de base. Dans un état vibrationnel dégénéré, il peut apparaître un faible moment dipolaire électrique permanent ; par conséquent, dans un tel état, on peut s'attendre à observer des transitions de rotation pure, bien entendu de très faible intensité.

T A B L E A U X V

REGLES DE SELECTION POUR LE GROUPE C_{4v}

$\sum_{\pi} \Delta v_{\pi}^{(3)}$		$\sum_{\pi} \Delta v_{\pi}^{(2)}$	
pair		pair	
impair		impair	
Bandes Parallèles $\Delta K = 0$	$\sum_{\ell} \Delta \ell_{\ell} = 4p$	Branches Q $\Delta J = 0$	$\psi^{+} \leftrightarrow \psi^{-}$
	$\sum_{\ell} \Delta \ell_{\ell} = 2(2p+1)$	Branches R et P $\Delta J = \pm 1$	$\psi^{+} \leftrightarrow \psi^{-}$ $\psi^{+} \leftrightarrow \psi^{-}$
Bandes Perpendiculaires $\Delta K = \pm 1$	$\sum_{\ell} \Delta \ell_{\ell} = \Delta K + 4p$	Branches Q $\Delta J = 0$	$\psi^{+} \leftrightarrow \psi^{-}$
	$\sum_{\ell} \Delta \ell_{\ell} = \Delta K + 2(2p+1)$	Branches R et P $\Delta J = \pm 1$	$\psi^{+} \leftrightarrow \psi^{-}$ $\psi^{+} \leftrightarrow \psi^{-}$
Transitions Rotationnelles $\Delta K = 0$	$\sum_{\ell} \Delta \ell_{\ell} = 0$		$\psi^{+} \leftrightarrow \psi^{-}$ $\psi^{+} \leftrightarrow \psi^{-}$

Transitions $A_1 \leftrightarrow A_1$, $B_1 \leftrightarrow B_1$, $E \leftrightarrow E$

Transitions $A_2 \leftrightarrow A_2$, $B_2 \leftrightarrow B_2$

T A B L E A U XVI

REGLES DE SELECTION POUR LE GROUPE D_{2d}

	$\sum_n \Delta \sigma_n^{(B)}$		$\sum_n \Delta \sigma_n^{(A)}$	
	pair	impair	pair	impair
Bands Parallèles $\Delta K = 0$	$\sum_l \Delta l_l = 2(2p+1) \sum_l \Delta l_l = 4p$		$\psi^+ \leftrightarrow \psi^+$	$\psi^+ \leftrightarrow \psi^-$
			$\psi^- \leftrightarrow \psi^-$	
Bands Perpendiculaires $\Delta K = \pm 1$	$\sum_l \Delta l_l = \Delta K + 4p \sum_l \Delta l_l = \Delta K + 2(2p+1)$		$\psi^+ \leftrightarrow \psi^-$	$\psi^+ \leftrightarrow \psi^+$ $\psi^- \leftrightarrow \psi^-$

Transitions $A_1 \leftrightarrow B_1, A_2 \leftrightarrow B_2$, and $E \leftrightarrow E$ Transitions $A_1 \leftrightarrow B_1$ and $A_2 \leftrightarrow B_2$

en fonction des nombres quantiques J et K associés au niveau le plus bas de la transition. On utilise le symbole $\nu_{J,|K|}$ pour les fréquences des raies dans les états où tous les l_t sont nuls et le symbole ν_{J,Kl_t} pour les fréquences des raies dans les états où $J_t = 1$, $l_t = \pm 1$. Les fréquences sont obtenues à partir des Tableaux [XVII] en ajoutant les diverses contributions écrites les unes sous les autres, en tenant compte de la valeur de $|K|$ où Kl_t quand cela est nécessaire. L'utilisation de ces tableaux est très semblable à celle des tableaux donnant les énergies de vibration-rotation.

3) - Les fréquences des transitions dans les spectres de vibration-rotation.

Les Tableaux [XVIII] permettent d'obtenir d'une manière générale les fréquences des transitions de vibration-rotation entre un niveau où seules des vibrations non dégénérées sont excitées et différents niveaux supérieurs,

T A B L E A U XVII

FRECUENCES DES RAIES DANS LES SPECTRES
DE ROTATION PURE DES MOLECULES DU GROUPE C_{4v}

T A B L E A U 1

$\mathcal{D}_{J, K }$			R		
			a	b	c
$2 (J+1) B_v^{xx}$ $- 4 (J+1)^3 D_e^J$ $- 2 (J+1) K^2 D_e^{JK}$			2	4	6
$ K \neq 2$	0				
$ K = 2$	Transition $\Psi^+ \longrightarrow \Psi^+$	$+ 4 J(J+1)(J+2) R_6$	6		
	Transition $\Psi^- \longrightarrow \Psi^-$	$- 4 J(J+1)(J+2) R_6$	6		

TABLE A

$\nu_{J, K\ell_t}$		h		
		a	b	c
$2(J+1) B_v^{xx}$ $- 4(J+1)^3 D_e^J$ $- 2(J+1)(K\ell_t)^2 D_e^{JK}$ $+ 2(J+1) \eta_t^J K\ell_t$		2	4	6
$ K\ell_t \neq 1$	$- 4(J+1)^3 \left\{ \frac{(G^t)^2}{(K\ell_t+1)(B_v^{zz}-B_v^{xx}+\zeta_t^2 B_v^{zz})} - \frac{(F^t)^2}{(K\ell_t-1)(B_v^{zz}-B_v^{xx}-\zeta_t^2 B_v^{zz})} \right\}$	6		
	$+ 4(J+1) \left\{ \frac{(G^t)^2 (K\ell_t+1)}{(B_v^{zz}-B_v^{xx}+\zeta_t^2 B_v^{zz})} - \frac{(F^t)^2 (K\ell_t-1)}{(B_v^{zz}-B_v^{xx}-\zeta_t^2 B_v^{zz})} \right\}$	6		
$K\ell_t = +1$	$- 2(J+1)^3 \frac{(G^t)^2}{(B_v^{zz}-B_v^{xx}+\zeta_t^2 B_v^{zz})} + 4(J+1) \frac{2(G^t)^2}{(B_v^{zz}-B_v^{xx}+\zeta_t^2 B_v^{zz})}$	6		
	transition $\Psi^+ \longrightarrow \Psi^+$			
	$+ 4(J+1) F_{eff}^t$	4	6	
$K\ell_t = -1$	$- 2(J+1)^3 \frac{(F^t)^2}{(B_v^{zz}-B_v^{xx}-\zeta_t^2 B_v^{zz})} + 4(J+1) \frac{2(F^t)^2}{(B_v^{zz}-B_v^{xx}-\zeta_t^2 B_v^{zz})}$	6		
	transition $\Psi^+ \longrightarrow \Psi^+$			
	$+ 4(J+1) G_{eff}^t$	4	6	
$K\ell_t = -1$	transition $\Psi^- \longrightarrow \Psi^-$			
	$- 4(J+1) G_{eff}^t$	4	6	

pour les molécules C_{4v} et D_{2d} . Dans ces groupes, les vibrations normales peuvent être A_1 , A_2 , B_1 , B_2 ou E et l'on doit distinguer les transitions selon la parité de $\sum_n \Delta \nu_n^{(B)}$ et $\sum_n \Delta \nu_n^{(2)}$, où $\nu_n^{(B)}$ et $\nu_n^{(2)}$ sont respectivement les nombres quantiques vibrationnels attachés à des vibrations B_1 ou B_2 et A_2 ou B_2 .

Dans la numérotation des tableaux, les numéros de 1 à 6 caractérisent l'état vibrationnel supérieur avec les mêmes conventions que dans les Tableaux [XIII] (voir page 62). Les lettres A ou B se rapportent aux valeurs approximatives de J et K ($A : J \approx K \approx 1$; $B : J \approx K \approx 30$). Les lettres grecques α et β se réfèrent aux raies appartenant aux branches Q et R ou P respectivement. Enfin, pour les bandes perpendiculaires (Tableaux 2) nous considérons deux cas : les tableaux (R) se rapportant aux raies ${}^R P_{J,|K|}$, ${}^R Q_{J,|K|}$, ${}^R R_{J,|K|}$ et les tableaux (P) se rapportant aux raies ${}^P P_{J,|K|}$, ${}^P Q_{J,|K|}$, ${}^P R_{J,|K|}$.

Les symboles ν' et ν'' caractérisent respectivement les niveaux supérieurs et inférieurs de la transition. Les nombres quantiques J et K sont associés au niveau le plus bas.

Les notations utilisées pour définir les raies sont les suivantes :

- dans les bandes parallèles où les nombres quantiques $l_t, l_t', \dots$ du niveau supérieur sont tous nuls ; les raies sont notées :

$$Q_{QJ,|K|} \quad Q_{RJ,|K|} \quad Q_{PJ,|K|}$$

- dans les bandes parallèles où au moins un l_t du niveau supérieur est différent de zéro, les raies sont notées :

si $J \simeq K \simeq 30$ (Tableaux 4B , 5B , 6B)

$$Q_{QJ,Kl_t} \quad Q_{RJ,Kl_t} \quad Q_{PJ,Kl_t}$$

si $J \simeq K \simeq 1$ (Tableaux 4A , 5A , 6A)

$$Q_{QJ,|K|}^+ \quad Q_{RJ,|K|}^+ \quad Q_{PJ,|K|}^+ \quad \text{quand le niveau supérieur est } E_{(|K|)}^+$$

$$Q_{QJ,|K|}^- \quad Q_{RJ,|K|}^- \quad Q_{PJ,|K|}^- \quad \text{quand le niveau supérieur est } E_{(|K|)}^-$$

Nous rappelons que $E^+_{(|K|)}$ et $E^-_{(|K|)}$ sont les niveaux d'énergie obtenus en prenant respectivement les signes supérieurs et inférieurs dans les Tableaux [XVIII] où apparaît un double signe.

- dans les bandes perpendiculaires, les raies sont notées :

$${}^R Q_{J, |K|} \quad {}^R R_{J, |K|} \quad {}^R P_{J, |K|} \quad \text{quand} \quad \Delta |K| = + 1 \quad (K = 0, 1, 2, \dots)$$

$${}^P Q_{J, |K|} \quad {}^P R_{J, |K|} \quad {}^P P_{J, |K|} \quad \text{quand} \quad \Delta |K| = - 1 \quad (K = 1, 2, 3, \dots)$$

De plus les conventions suivantes ont été utilisées dans les Tableaux donnant les branches R. et P (Tableaux β).

$$m = J+1 \quad \text{pour les raies} \quad {}^R R_{J, |K|} \quad {}^Q R_{J, |K|} \quad {}^P R_{J, |K|} \quad \text{et} \quad {}^Q R_{J, K l_t}$$

$$m = - J \quad \text{pour les raies} \quad {}^R P_{J, |K|} \quad {}^Q P_{J, |K|} \quad {}^P P_{J, |K|} \quad \text{et} \quad {}^Q P_{J, K l_t}$$

Les valeurs des coefficients $B_J \dots, (\zeta_t^B) \dots, D_J \dots$

sont données dans le Tableau [XIV] en fonctions des nombres quantiques vibrationnels. Le terme $\frac{E_{J'} - E_{J''}}{hc}$ en tête des contributions représente le centre de bande et dépend d'une part des nombres quantiques vibrationnels, d'autre part d'un grand nombre de coefficients liés aux constantes du potentiel. Pour une analyse de la structure rotationnelle des bandes, il n'est d'aucun intérêt d'explicitier ce terme.

Les Tableaux [XVIII] permettent d'obtenir entre autres les bandes suivantes :

les fondamentales ν_n (Tableaux 1), ν_t (Tableaux 2) ,
 les harmoniques $p\nu_n$ (Tableaux 1), $2\nu_t$ (Tableaux 3 et 4) ,
 les bandes de combinaison $\nu_{n_1} + \nu_{n_2} + \dots$ (Tableaux 1) ,
 $\nu_{n_1} + \nu_{n_2} + \dots + \nu_t$ (Tableaux 2) , $\nu_{n_1} + \nu_{n_2} + \dots + 2\nu_t$ (Tableaux 3 et 4) , $\nu_{n_1} + \nu_{n_2} + \dots + \nu_t + \nu_t$ (Tableaux 4 et 5),
 ainsi qu'un certain nombre de bandes chaudes.

Donnons enfin un exemple d'utilisation de ces Tableaux, soit le Tableau 2A $\beta(R)$. Il permet d'obtenir les fréquences des raies $R_{R_{J,|K|}}$ et $R_{P_{J,|K|}}$ pour les bandes du type général : $\nu_{n_1} + \nu_{n_2} + \dots + \nu_t - (\nu_{n'_1} + \nu_{n'_2} + \dots)$ et se

présente schématiquement de la façon suivante :

			I
			II
$\sum_n \Delta \psi_n^{(B)}$	$ K \neq 0$		III
pair	$K = 0$	$\sum_n \Delta \psi_n^{(2)}$ pair	IV
		$\sum_n \Delta \psi_n^{(2)}$ impair	V
			VI
$\sum_n \Delta \psi_n^{(B)}$	$ K \neq 0$		VII
impair	$K = 0$	$\sum_n \Delta \psi_n^{(2)}$ pair	VIII
		$\sum_n \Delta \psi_n^{(2)}$ impair	IX

Si l'on numérote les contributions de I à IX, l'énergie s'obtient ainsi :

si $\sum_n \Delta \psi_n^{(B)}$ est pair

pour $|K| \neq 0$ I + II + III

Pour $K = 0$ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{si } \sum_n \Delta \psi_n^{(2)} \text{ est pair} & \text{I + II + IV} \\ \text{si } \sum_n \Delta \psi_n^{(2)} \text{ est impair} & \text{I + II + V} \end{array} \right.$

si $\sum_n \Delta \psi_n^{(B)}$ est impair

pour $|K| \neq 0$ I + VI + VII

pour $K = 0$ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{si } \sum_n \Delta \psi_n^{(2)} \text{ est pair} & \text{I + VI + VIII} \\ \text{si } \sum_n \Delta \psi_n^{(2)} \text{ est impair} & \text{I + VI + IX} \end{array} \right.$

T A B L E A U X XVIII

FREQUENCES DES RAIES DANS LES SPECTRES DE VIBRATION-ROTATION
DES MOLECULES DES GROUPES C_{4v} et D_{2d}

TABLEAU 1 A a

$Q_{J, K }$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4	
$+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	4	

${}^Q R_{J, K } , {}^Q P_{J, K }$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$	2	4	
$+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4	
$+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	4	

${}^a Q_{J, K }$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
$+ K^2[(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	2	4
$- J^2(J+1)^2(D_{v'}^J - D_{v''}^J)$	-	4	
$- J(J+1)K^2(D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$	-	4	
$- K^4(D_{v'}^K - D_{v''}^K)$	-	4	

${}^Q R_{J,IKI} \cdot {}^Q P_{J,IKI}$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{h c}$	0	2	4
$+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$	1	3	
$+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	—	2	4
$+ K^2 [(B_{v'}^{yy} - B_{v''}^{yy}) - (B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz})]$	—	2	4
$- 4 m^3 D_e^J$	3		
$- 2 m K^2 D_e^{JK}$	3		
$- m^4 (D_{v'}^J - D_{v''}^J)$	—	4	
$- m^2 K^2 (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$	—	4	
$- K^4 (D_{v'}^K - D_{v''}^K)$	—	4	

TABLEAU 2 A α (P)

${}^P Q_{J, K }$		h		
		a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$		0	2	4
$+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$		-	4	
$\Sigma \Delta v_n^{(B)}$ pair	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx} - 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$		2	4
	$- 2 K [(B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx}) - (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$		2	4
	$ K \neq 2$	$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4
	$ K = 2$	$+ J(J+1) [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) \pm 2G^t]$	- 4	4
$\Sigma \Delta v_n^{(B)}$ impair	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx} + 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$		2	4
	$- 2 K [(B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx}) + (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$		2	4
	$ K \neq 2$	$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4
	$ K = 2$	$+ J(J+1) [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) \pm 2F^t]$	- 4	4

TABLEAU 2 A α (R)

${}^R Q_{J, K }$				h			
				a	b	c	
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$				0	2	4	
$+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$				-	4		
$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ pair	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx} - 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$			2	4		
	$+ 2 K [(B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx}) - (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$			2	4		
	$ K \neq 0$	$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$		-	4		
	$K = 0$	$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ pair (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^-$)	$+ J(J+1) [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) - 2F^t]$	-	4		
		$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ impair (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^-$)	$+ J(J+1) [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) + 2F^t]$	-	4		
	$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ impair	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx} + 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$			2	4	
		$+ 2 K [(B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx}) + (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$			2	4	
$ K \neq 0$		$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$		-	4		
$K = 0$		$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ pair (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^-$)	$+ J(J+1) [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) - G^t]$	-	4		
	$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ impair (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^+$)	$+ J(J+1) [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) + G^t]$	-	4			

${}^P R_{J K }, {}^P P_{J K }$			h		
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$			a	b	c
$+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$			0	2	4
$\Sigma \Delta U_n^{(B)}$ pair	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx} - 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$		2	4	
	$- 2 K [(B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx}) + (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$		-	4	
	$ K \neq 2$	$+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$	2	4	
		$+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4	
	$ K = 2$	$+ m [(B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$	2	4	
		$\quad \pm 2 G^t \quad]$	4		
$\Sigma \Delta U_n^{(B)}$ impair	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx} + 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$		2	4	
	$- 2 K [(B_{v'}^{zz} - B_{v'}^{xx}) - (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$		-	4	
	$ K \neq 2$	$+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$	2	4	
		$+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4	
	$ K = 2$	$+ m [(B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$	2	4	
		$\quad \pm 2 F^t \quad]$	4		
	$+ m^2 [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$		-	4	
	$\quad \pm 2 F^t \quad]$		4		

TABLEAU 2A B(R)

${}^R R_{J K }, {}^R P_{J K }$				λ		
				a	b	c
	$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$			0	2	4
	$+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$			-	4	
$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ pair	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx} - 2(\chi_t B^{zz})_{v'}$			2	4	
	$- 2 K [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx}) - (\chi_t B^{zz})_{v'}]$			2	4	
	$ K \neq 0$	$+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$		2	4	
		$+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$		-	4	
	$K = 0$	$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ pair (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^+$)	$+ m [(B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx}) + 2F^t]$	2	4	
			$+ m^2 [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) + 2F^t]$	4	4	
		$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ impair (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^-$)	$+ m [(B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx}) - 2F^t]$	2	4	
			$+ m^2 [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) - 2F^t]$	4	4	
$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ impair	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx} + 2(\chi_t B^{zz})_{v'}$			2	4	
	$+ 2 K [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx}) + (\chi_t B^{zz})_{v'}]$			2	4	
	$ K \neq 0$	$+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$		2	4	
		$+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$		-	4	
	$K = 0$	$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ pair (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^+$)	$+ m [(B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx}) + 2G^t]$	2	4	
			$+ m^2 [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) + 2G^t]$	4	4	
		$\Sigma \Delta v_n^{(2)}$ impair (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^-$)	$+ m [(B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx}) - 2G^t]$	2	4	
			$+ m^2 [(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}) - 2G^t]$	4	4	

$P Q_{J K}$		$\frac{1}{2}$		
		a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$		0	2	4
$- J^2 (J+1)^2 (D_{v'}^J - D_{v''}^J)$		-	4	
$- J(J+1) K ^2 (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$		-	4	
$- K^4 (D_{v'}^K - D_{v''}^K)$		-	4	
$\Sigma \Delta v_n^B$ pair	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz} - 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$	2	4	
	$- 2 K [B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz} - (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$	1	3	
	$+ J(J+1) [B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}$	-	2	4
	$- D_e^J + \eta_t^J]$	4		
	$+ K ^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
	$- 6 D_e^K + 3 \eta_t^J]$	4		
$\Sigma \Delta v_n^B$ impair	$- J(J+1) K (-2 D_e^{JK} - \eta_t^J)$	3		
	$- K ^3 (-4 D_e^K + \eta_t^K)$	3		
	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz} + 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$	2	4	
	$- 2 K [B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz} + (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$	1	3	
	$+ J(J+1) [B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}$	-	2	4
	$- D_e^J - \eta_t^J]$	4		
$\Sigma \Delta v_n^B$ impair	$+ K ^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
	$- 6 D_e^K - 3 \eta_t^J]$	4		
	$- J(J+1) K (-2 D_e^{JK} + \eta_t^J)$	3		
	$- K ^3 (-4 D_e^K - \eta_t^K)$	3		

TABLEAU 2 B o (R)

${}^R Q_{JKI}$		^{R}		
		a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{h c}$		0	2	4
$- J^2(J+1)^2 (D_{v'}^J - D_{v''}^J)$		-	4	
$- J(J+1) K ^2 (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$		-	4	
$- K ^4 (D_{v'}^K - D_{v''}^K)$		-	4	
$\Sigma \Delta v_n^{(B)}$ pair	$+ B_{v'}^{33} - B_{v'}^{xx} - 2(\zeta_t B^{33})_{v'}$	2	4	
	$+ 2 K [B_{v'}^{33} - B_{v'}^{xx} - (\zeta_t B^{33})_{v'}]$	1	3	
	$+ J(J+1) [B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}$	-	2	4
	$- D_e^J + \eta_t^J]$	4		
	$+ K ^2 [(B_{v'}^{33} - B_{v''}^{33}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
	$- 6 D_e^K + 3 \eta_t^K]$	4		
	$- J(J+1) K (2 D_e^{JK} + \eta_t^J)$	3		
$\Sigma \Delta v_n^{(B)}$ impair	$- K ^3 (4 D_e^K - \eta_t^K)$	3		
	$+ B_{v'}^{33} - B_{v'}^{xx} + 2(\zeta_t B^{33})_{v'}$	2	4	
	$+ 2 K [B_{v'}^{33} - B_{v'}^{xx} + (\zeta_t B^{33})_{v'}]$	1	3	
	$+ J(J+1) [B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}$	-	2	4
	$- D_e^J - \eta_t^J]$	4		
	$+ K ^2 [(B_{v'}^{33} - B_{v''}^{33}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
	$- 6 D_e^K - 3 \eta_t^K]$	4		
	$- J(J+1) K (2 D_e^{JK} - \eta_t^J)$	3		
	$- K ^3 (4 D_e^K + \eta_t^K)$	3		

TABLEAU 2BR (F)

P_{JKI}, P_{JKI}		h		
		a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$ $+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$ $- 4 m^3 D_e^J$ $- 2 m K ^2 D_e^{JK}$ $- m^4 (D_{v'}^J - D_{v''}^J)$ $- m^2 K^2 (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$ $- K^4 (D_{v'}^K - D_{v''}^K)$		0	2	4
		1	3	
		3		
		3		
		-	4	
		-	4	
		-	4	
$\Sigma \Delta v_n^{(e)}$ pair	$- 2 K [B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz} - (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$	1	3	
	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz} - 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$	2	4	
	$+ m^2 [B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}$	-	2	4
	$- D_e^{JK} + \eta_t^J]$	4		
	$+ m K (2 D_e^{JK} - \eta_t^J)$	4		
	$+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
	$- 6 D_e^K + 3 \eta_t^K]$	4		
$\Sigma \Delta v_n^{(e)}$ impair	$+ m^2 K [2 D_e^{JK} - \eta_t^J]$	3		
	$+ K ^3 (4 D_e^K - \eta_t^K)$	3		
	$- 2 K [B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz} + (\zeta_t B^{zz})_{v'}]$	1	3	
	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz} + 2(\zeta_t B^{zz})_{v'}$	2	4	
	$+ m^2 [B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}$	-	2	4
	$- D_e^{JK} - \eta_t^J]$	4		
	$+ m K (2 D_e^{JK} + \eta_t^J)$	4		
$\Sigma \Delta v_n^{(e)}$ impair	$+ K ^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
	$- 6 D_e^K - 3 \eta_t^K]$	4		
	$+ m^2 K [2 D_e^{JK} + \eta_t^J]$	3		
	$+ K ^3 (4 D_e^K + \eta_t^K)$	3		

TABLEAU 2 B P (R)

${}^R R_{JIKI}, {}^R P_{JIKI}$		h		
		a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$ $+ m (B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx})$ $- 4 m^3 D_e^J$ $- 2 m K ^2 D_e^{JK}$ $- m^4 (D_{v'}^J - D_{v''}^J)$ $- m^2 K ^2 (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$ $- K ^4 (D_{v'}^K - D_{v''}^K)$		0	2	4
		1	3	
		3		
		3		
		-	4	
		-	4	
		-	4	
$\Sigma \Delta v_n^{(B)}$ pair	$+ 2 K [B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx} - (\zeta_e B^{zz})_{v'}]$	1	3	
	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx} - 2(\zeta_e B^{zz})_{v'}$	2	4	
	$+ m^2 [B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}$	-	2	4
	$- D_e^{JK} + \eta_e^J]$	4		
	$- m K (2 D_e^{JK} - \eta_e^J)$	4		
	$+ K ^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
	$- 6 D_e^K + 3 \eta_e^K]$	4		
$\Sigma \Delta v_n^{(B)}$ impair	$- m^2 K [2 D_e^{JK} - \eta_e^J]$	3		
	$- K ^3 (4 D_e^K - \eta_e^K)$	3		
	$+ 2 K [B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx} + (\zeta_e B^{zz})_{v'}]$	1	3	
	$+ B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{xx} + 2(\zeta_e B^{zz})_{v'}$	2	4	
	$+ m^2 [B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx}$	-	2	4
	$- D_e^{JK} - \eta_e^J]$	4		
	$- m K (2 D_e^{JK} + \eta_e^J)$	4		
$\Sigma \Delta v_n^{(B)}$ impair	$+ K ^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
	$- 6 D_e^K - 3 \eta_e^K]$	4		
	$- m^2 K [2 D_e^{JK} + \eta_e^J]$	3		
	$- K ^3 [4 D_e^K + \eta_e^K]$	3		

$^a Q_{J, K }$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4	
$+ K''[(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	4	

TABLE A. C S A. B

${}^a R_{J, K } , {}^a P_{J, K }$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$	2	4	
$+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4	
$+ K^2 [(B_{v'}^{yy} - B_{v''}^{yy}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	4	

TABLE 1

$Q_{J, K }$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
$+ K^2[(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	2	4
$- J^2(J+1)^2(D_{v'}^J - D_{v''}^J)$	-	4	
$- J(J+1)K^2(D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$	-	4	
$- K^4(D_{v'}^K - D_{v''}^K)$	-	4	

${}^Q R_{J,IKI} \rightarrow {}^Q P_{J,IKI}$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{\nu'} - E_{\nu''}}{hc}$	0	2	4
$+ m (B_{\nu'}^{\infty\infty} + B_{\nu''}^{\infty\infty})$	1	3	
$+ m^2 (B_{\nu'}^{\infty\infty} - B_{\nu''}^{\infty\infty})$	—	2	4
$+ K^2 [(B_{\nu'}^{\gamma\gamma} - B_{\nu''}^{\gamma\gamma}) - (B_{\nu'}^{\infty\infty} - B_{\nu''}^{\infty\infty})]$	—	2	4
$- 4 m^3 D_e^J$	3		
$- 2 m K^2 D_e^{JK}$	3		
$- m^4 (D_{\nu'}^J - D_{\nu''}^J)$	—	4	
$- m^2 K^2 (D_{\nu'}^{JK} - D_{\nu''}^{JK})$	—	4	
$- K^4 (D_{\nu'}^K - D_{\nu''}^K)$	—	4	

TABLE 1.1.10

$Q \quad Q \pm \frac{1}{J, K }$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ J(J+1) (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4	
$+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	4	
$\pm 4 \left\{ (\zeta_t^z B_c^{zz})^2 K^2 + 4(U^t)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	2		
$\frac{2K^2 \zeta_t^z B_c^{zz} \sum_s \eta_{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) - 16U^t \sum_s q_{ts}^s (v_s + \frac{d_s}{2})}{[(\zeta_t^z B_c^{zz})^2 K^2 + 4(U^t)^2]^{\frac{1}{2}}}$	4		

${}^a R_{J K }^{\pm}, {}^a P_{J K }^{\pm}$		h		
		a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$		0	2	4
$+ m(B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$		2	4	
$+ m^2(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$		-	4	
$+ K^2[(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$		-	4	
$K \neq 0$	$\pm 4 \left\{ (\zeta_t^z B_e^{zz})^2 K^2 + 4(U^t)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	2		
	$\mp \frac{2K^2 \zeta_t^z B_e^{zz} \sum_s \eta_{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) - 16 U^t \sum_s q_{ts}^s (v_s + \frac{d_s}{2})}{[(\zeta_t^z B_e^{zz})^2 K^2 + 4(U^t)^2]^{\frac{1}{2}}}$	4		
$K = 0$	Groupe C_{4v} : $\sum \Delta v_n^{(2)} \text{ pair}$ Groupe D_{2d} : $\sum \Delta v_n^{(2)} \text{ impair}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{transition} \\ \Psi^+ \rightarrow \Psi^+ \end{array} \right\}$	$+ 8 U_{\text{eff}}^t$		2 4
	Groupe C_{4v} : $\sum \Delta v_n^{(2)} \text{ impair}$ Groupe D_{2d} : $\sum \Delta v_n^{(2)} \text{ pair}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{transition} \\ \Psi^+ \rightarrow \Psi^- \end{array} \right\}$	$- 8 U_{\text{eff}}^t$		2 4

TABLE V 4 B a

${}^Q Q_{J, K l_t}$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$- 2(\zeta_t B^{33})_{v'} K l_t$	1	3	
$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
$+ \frac{(K l_t)^2}{4} [(B_{v'}^{33} - B_{v''}^{33}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	2	4
$+ J(J+1) K l_t \eta_t^J$	3		
$+ \frac{(K l_t)^3}{4} \eta_t^K$	3		
$- \frac{16 (U_t)^2}{\zeta_t^3 B_e^3 K l_t}$	3		
$- J^2 (J+1)^2 (D_{v'}^J - D_{v''}^J)$	-	4	
$- J(J+1) \frac{(K l_t)^2}{4} (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$	-	4	
$- \frac{(K l_t)^4}{16} (D_{v'}^K - D_{v''}^K)$	-	4	

${}^a R_{J, K l_t} \quad {}^a P_{J, K l_t}$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$	1	3	
$- 2 (\zeta_t B^{zz})_{v'} K l_t$	1	3	
$+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
$+ \frac{(K l_t)^2}{4} [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	2	4
$- 4 m^3 D_e^J$	3		
$- 2 m \frac{(K l_t)^2}{4} D_e^{JK}$	3		
$+ m^2 K l_t \eta_t^J$	3		
$+ \frac{(K l_t)^3}{4} \eta_t^K$	3		
$- \frac{16 (v^t)^2}{\zeta_t^2 B_e^{zz} K l_t}$	3		
$+ m K l_t \eta_t^J$	4		
$- m^4 (D_{v'}^J - D_{v''}^J)$	4		
$- m^2 \frac{(K l_t)^2}{4} (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$	4		
$- \frac{(K l_t)^4}{16} (D_{v'}^K - D_{v''}^K)$	4		

TABLEAU 5 A a

${}^a Q_{J K}^{\pm}$	$\frac{1}{h}$		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$-J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4	
$-K^2[(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	4	
$\pm \left\{ 4K^2(\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z)^2 (B_e^{zz})^2 + (r^{tt'})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	2		
$\pm \frac{2K^2(\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z) B_e^{zz} \sum_s (\eta_{ts} - \eta_{t's}) (v_s + \frac{d_s}{2}) - 4r^{tt'} \sum_s g_{22}^s (v_s + \frac{d_s}{2})}{[4K^2(\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z)^2 (B_e^{zz})^2 + (r^{tt'})^2]^{\frac{1}{2}}}$	4		

$Q R_{J K}^{\pm}$ $Q P_{J K}^{\pm}$		h		
		a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$ $+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$ $+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$ $+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$		0	2	4
		2	4	
		-	4	
		-	4	
$K \neq 0$	$+ \left\{ 4K^2 (\gamma_t^2 - \gamma_{t'}^2)^2 (B_e^{zz})^2 + (r^{tt'})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	2		
	$+ \frac{2K^2 (\gamma_t^2 - \gamma_{t'}^2) B_e^{zz} \sum_s (\eta_{ts} - \eta_{t's}) (v_s + \frac{d_s}{2}) - 4r^{tt'} \sum_s g_{ss} (v_s + \frac{d_s}{2})}{[4K^2 (\gamma_t^2 - \gamma_{t'}^2)^2 (B_e^{zz})^2 + (r^{tt'})^2]^{\frac{1}{2}}}$	4		
$K = 0$	Groupe C_{4v} : $\sum \Delta v_n^{(2)} \text{ pair}$ } (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^+$) Groupe D_{2d} : $\sum \Delta v_n^{(2)} \text{ impair}$ }	$+ r_{eff}^{tt'}$		2 4
	Groupe C_{4v} : $\sum \Delta v_n^{(2)} \text{ impair}$ } (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^-$) Groupe D_{2d} : $\sum \Delta v_n^{(2)} \text{ pair}$ }	$- r_{eff}^{tt'}$		2 4

$Q_{J, K \ell_t}$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{h c}$	0	2	4
$- 2 [(\zeta_t B^{\gamma\gamma})_{v'} - (\zeta_t B^{\gamma\gamma})_{v''}] K \ell_t$	1	3	
$- J(J+1) (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
$- (K \ell_t)^2 [(B_{v'}^{\gamma\gamma} - B_{v''}^{\gamma\gamma}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	2	4
$- J(J+1) (\eta_t^J - \eta_{t'}^J) K \ell_t$	3		
$- (\eta_t^K - \eta_{t'}^K) (K \ell_t)^3$	3		
$- \frac{(r t t')^2}{(r t t')^2}$	3		
$4 B_e^{\gamma\gamma} (\zeta_t^{\gamma} - \zeta_{t'}^{\gamma}) K \ell_t$			
$- J^2(J+1)^2 (D_{v'}^J - D_{v''}^J)$	-	4	
$- J(J+1)(K \ell_t)^J (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$	-	4	
$- (K \ell_t)^4 (D_{v'}^K - D_{v''}^K)$	-	4	

TABLEAU 5 B 8

${}^Q R_{J, K \ell_t}, {}^Q P_{J, K \ell_t}$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{\nu'} - E_{\nu''}}{hc}$	0	2	4
$- 2 [(\zeta_t B^{33})_{\nu'} - (\zeta_{t'} B^{33})_{\nu'}] K \ell_t$	1	3	
$+ m (B_{\nu'}^{xx} + B_{\nu''}^{xx})$	1	3	
$+ m^2 (B_{\nu'}^{xx} - B_{\nu''}^{xx})$	-	2	4
$+ (K \ell_t)^2 [(B_{\nu'}^{33} - B_{\nu'}^{xx}) - (B_{\nu''}^{33} - B_{\nu''}^{xx})]$	-	2	4
$- 4 m^3 D_e^J$	3		
$- 2 m (K \ell_t)^2 D_e^{JK}$	3		
$+ m^2 (\eta_t^J - \eta_{t'}^J) K \ell_t$	3		
$+ (K \ell_t)^3 (\eta_t^K - \eta_{t'}^K)$	3		
$\frac{(r t t')^2}{4 B_e^{33} (\zeta_t^3 - \zeta_{t'}^3) K \ell_t}$	3		
$+ m K \ell_t (\eta_t^J - \eta_{t'}^J)$	4		
$- m^4 (D_{\nu'}^J - D_{\nu''}^J)$	-	4	
$- m^2 (K \ell_t)^2 (D_{\nu'}^{JK} - D_{\nu''}^{JK})$	-	4	
$- (K \ell_t)^4 (D_{\nu'}^K - D_{\nu''}^K)$	-	4	

TABLEAU 6A3

$Q_{1 K }^{\pm}$	P_k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	4	
$+ K^2[(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	4	
$\pm \left\{ 4K^2(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z)^2 (B_e^{zz})^2 + (S^{tt'})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	2		
$\pm \frac{2K^2(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) B_e^{zz} \sum_s (\eta_{ts} + \eta_{t's}) (v_s + \frac{d_s}{2}) - 4S^{tt'} \sum_s g_{22s}^s (v_s + \frac{d_s}{2})}{[4K^2(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z)^2 (B_e^{zz})^2 + (S^{tt'})^2]^{\frac{1}{2}}}$	4		

TABLEAU 6 A B

${}^Q R_{J, K }^{\pm}, {}^Q P_{J, K }^{\pm}$		h		
		a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$		0	2	4
$+ m (B_{v'}^{xx} + B_{v''}^{xx})$		2	4	
$+ m^2 (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$		-	4	
$+ K^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$		-	4	
$K \neq 0$	$\pm \left\{ 4K^2 (\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z)^2 (B_e^{zz})^2 + (S^{tt'})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	2		
	$\mp \frac{2K^2 (\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) B_e^{zz} \sum_s (\eta_{ts} + \eta_{t's}) (v_s + \frac{d_s}{2}) - 4S^{tt'} \sum_s g_{st}^s (v_s + \frac{d_s}{2})}{[4K^2 (\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z)^2 (B_e^{zz})^2 + (S^{tt'})^2]^{\frac{1}{2}}}$	4		
$K = 0$	Groupe C_{4v} : $\sum \Delta v_n^{(2)}$ pair } (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^+$)	$+ S_{eff}^{tt'}$	2	4
	Groupe D_{2d} : $\sum \Delta v_n^{(2)}$ impair }			
$K = 0$	Groupe C_{4v} : $\sum \Delta v_n^{(2)}$ impair } (transition $\Psi^+ \rightarrow \Psi^-$)	$- S_{eff}^{tt'}$	2	4
	Groupe D_{2d} : $\sum \Delta v_n^{(2)}$ pair }			

TABLEAU Ba

${}^a Q_{J, K l_t}$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ J(J+1)(B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})$	-	2	4
$+ (K l_t)^2 [(B_{v'}^{zz} - B_{v''}^{zz}) - (B_{v'}^{xx} - B_{v''}^{xx})]$	-	2	4
$- 2 [(\zeta_t B^{zz})_{v'} + (\zeta_{t'} B^{zz})_{v'}] K l_t$	1	3	
$- J^2 (J+1)^2 (D_{v'}^J - D_{v''}^J)$	-	4	
$- J(J+1)(K l_t)^2 (D_{v'}^{JK} - D_{v''}^{JK})$	-	4	
$- (K l_t)^4 (D_{v'}^K - D_{v''}^K)$	-	4	
$- \frac{(S^{tt'})^2}{4 B_e^{zz} (\zeta_t^{zz} + \zeta_{t'}^{zz}) K l_t}$	3		
$+ J(J+1) K l_t (\eta_t^J + \eta_{t'}^J)$	3		
$+ (K l_t)^3 (\eta_t^K + \eta_{t'}^K)$	3		

TABLEAU C B 8

${}^Q R_{J, K l_t}, {}^Q P_{J, K l_t}$	R		
	a	b	c
$\frac{E_{\sigma'} - E_{\sigma''}}{hc}$	0	2	4
$+ m (B_{\sigma'}^{xx} + B_{\sigma''}^{xx})$	1	3	
$+ m^2 (B_{\sigma'}^{xx} - B_{\sigma''}^{xx})$	-	2	4
$+ (K l_t)^2 [(B_{\sigma'}^{zz} - B_{\sigma''}^{zz}) - (B_{\sigma'}^{xx} - B_{\sigma''}^{xx})]$	-	2	4
$- 2 [(\zeta_t B^{zz})_{\sigma'} + (\zeta_{t'} B^{zz})_{\sigma'}] K l_t$	1	3	
$- 4 m^3 D_e^J$	3		
$- 2 m (K l_t)^2 D_e^{JK}$	3		
$+ m^2 (\eta_t^J + \eta_{t'}^J) K l_t$	3		
$+ (\eta_t^K + \eta_{t'}^K) (K l_t)^3$	3		
$- \frac{(S^{tt'})^2}{4 B_e^{zz} (\zeta_t + \zeta_{t'}) K l_t}$	3		
$+ m K l_t (\eta_t^J + \eta_{t'}^J)$	4		
$- m^4 (D_{\sigma'}^J - D_{\sigma''}^J)$	4		
$- m^2 (K l_t)^2 (D_{\sigma'}^{JK} - D_{\sigma''}^{JK})$	4		
$- (K l_t)^4 (D_{\sigma'}^K - D_{\sigma''}^K)$	4		

SECONDE PARTIE

LES MOLECULES LINEAIRES

CHAPITRE I - LA MOLECULE LINEAIRE CONSIDEREE COMME UNE
UNE MOLECULE A SYMETRIE AXIALE PARTICULIERE

L'étude des spectres infrarouge et microonde des molécules linéaires est loin d'être un thème original. Au contraire, c'est peut-être dans ce domaine que les résultats expérimentaux sont les plus précis. Cependant, il est aisé de constater que l'introduction de corrections d'ordre élevé dans le calcul des niveaux d'énergie a été souvent faite de manière empirique et toujours pour des molécules particulières. Il nous a alors paru souhaitable d'établir, pour la molécule linéaire la plus générale, des formules donnant les niveaux d'énergie et les fréquences de transition jusqu'à des ordres élevés d'approximation.

Notre but est de constituer avec la thèse de G.TARRAGO un ensemble de formules donnant avec une grande précision les fréquences des transitions entre niveaux de vibration-rotation, pour les molécules à axe privilégié les plus répandues (axes d'ordre : 3, 4 et ∞)

Par ailleurs, il est une autre raison, et non

la moindre, qui devait conduire à associer la molécule linéaire aux toupies symétriques déjà étudiées.

En effet, on peut étudier la molécule linéaire comme cas particulier d'une molécule à symétrie axiale pour laquelle le moment d'inertie à l'équilibre I_{zz}^e est nul. Que ceci soit possible n'est pas à priori évident car dès la mise en équation, il se pose un problème formel quant à la nature des $3n-3$ coordonnées du problème de vibration-rotation.

Pour la molécule à symétrie axiale, les variables se répartissent en $3n-6$ variables vibrationnelles, qui seront par exemple les coordonnées normales q_n des vibrations non dégénérées et les coordonnées polaires (*) r_t et χ_t des vibrations doublement dégénérées, et 3 variables rotationnelles constituées par les angles d'Euler θ , ψ et φ définis page 38.

Par contre, pour la molécule linéaire, l'angle φ et les angles χ_t ne sont plus des variables vraies du

(*) Ces variables sont liées aux coordonnées normales q_{t_1} et q_{t_2} , par les relations :

$$q_{t_1} = r_t \cos \chi_t$$

$$q_{t_2} = r_t \sin \chi_t$$

problème. En effet, ces angles, une fois les coordonnées normales orientées, dépendent de la position de l'axe Ox perpendiculaire à l'axe moléculaire, position qui, dans le cas de la molécule linéaire, ne peut être définie. Seuls les angles

$$\alpha_t = \varphi + \chi_t$$

sont des variables vraies. Le nombre de coordonnées rotationnelles est donc réduit à deux. Dans le cas particulier de la molécule linéaire triatomique, α_t représente l'angle du plan ZOz avec le plan de déformation de la molécule.

D'autre part, si l'on utilise l'hamiltonien des molécules à symétrie axiale et que l'on fait tendre I_{zz}^e vers zéro, certains termes du développement du $H^\dagger$ deviennent infiniment grands. Ceci est dû au fait que ce développement a été effectué autour de la position d'équilibre des noyaux, soit, en supposant (*) $\Delta x_i, \Delta y_i \ll x_i^0, y_i^0$.

$$(*) \quad \Delta x_i = x_i - x_i^0; \quad \Delta y_i = y_i - y_i^0$$

où x_i et y_i sont les coordonnées instantanées du $i^{\text{ème}}$ noyau et x_i^0 et y_i^0 ses coordonnées à l'équilibre.

Cette hypothèse n'est évidemment pas vérifiée pour les molécules linéaires où $x_1^0 = y_1^0 = 0$. Cependant, au lieu d'effectuer un nouveau développement de $H^\dagger$ en supposant $\Delta x_1, \Delta y_1 \gg x_1^0, y_1^0$, il est possible d'utiliser le développement établi pour les molécules à symétrie axiale, en faisant usage de la relation entre opérateurs :

$$P_z - P_z = 0 \quad (26)$$

relation due à SAYVETZ* [22]. On aura donc entre les valeurs propres de ces opérateurs la relation :

$$K = \sum_t l_t = l \quad (27)$$

Cette possibilité d'utiliser, pour résoudre le problème de la molécule linéaire, les résultats obtenus pour la molécule à symétrie axiale, compte tenu des relations (26) et (27), a été récemment confirmée par G.AMAT et G.POUSSIGUE [23] qui ont comparé l'hamiltonien de la toupie symétrique à celui obtenu en utilisant les variables vraies du problème de la molécule linéaire.

Faisant de plus usage de relations entre les coefficients $\zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^\sigma$ et $\alpha_{s\sigma}^{\sigma\beta}$ [24], nous avons

* L'hamiltonien H_{LIN} obtenu en appliquant la condition de SAYVETZ à l'hamiltonien général H ne contient aucun terme faisant intervenir l'indice z . Rien cependant ne permet d'affirmer qu'il en est de même pour l'hamiltonien transformé $H_{LIN}^\dagger$. En effet, des opérations de commutation liées aux transformations de contact peuvent introduire à nouveau des termes en P_z ou P_z .

donc transposé nos résultats établis pour les molécules à symétrie quaternaire (*) au cas de la molécule linéaire, en utilisant la relation de SAYVETZ et toutes ses implications. Comme dans la Première Partie de ce travail, nous avons constitué des tableaux donnant l'expression en fonction des nombres quantiques des éléments diagonaux et non diagonaux, ainsi que l'indice de grandeur de leur contribution à l'énergie. Le Tableau [XIX] est relatif aux contributions diagonales. Remarquons que la relation $K = \sum_t l_t$ entraîne pour les états vibrationnels généralement étudiés $K \simeq 1$. Par conséquent nous n'envisageons que les deux possibilités :

$$A \quad J \simeq 1$$

$$C \quad J \simeq 30$$

D'autre part, conformément à l'habitude, nous avons développé les contributions diagonales de l'hamiltonien, limité à h_4^+ , en fonction des puissances croissantes

(*) G. TARRAGO a calculé les niveaux d'énergie de la molécule linéaire à partir des molécules à symétrie ternaire, permettant ainsi une vérification de notre travail.

Tableau XIX

Indices de grandeur des contributions diagonales à l'énergie

		A	C
Contributions diagonales	Provenance	$J \simeq 1$	$J \simeq 30$
$\frac{E_v}{hc}$	$r^2(H_0)$	0	0
	$r^4(h_2^+)$	2	2
	$r^6, r^2(h_4^+), r^4 P(h_3^+)$	4	4
$[J(J+1) - l^2] B_v$	$P^2(H_0)$	2	0
	$r^2 P^2(h_2^+)$	4	2
	$P^4(h_2^+), r^4 P^2, P^2(h_4^+)$	6	4
$-[J(J+1) - l^2]^2 D_v$	$P^4(h_2^+)$	6	2
	$r^2 P^4(h_4^+)$	-	4
$[J(J+1) - l^2]^3 H$	$P^6(h_4^+)$	-	4

de $[J(J+1) - l^2]$. Il ne faut alors pas oublier que c'est seulement quand $J \simeq 1$ que $J(J+1)$ et l^2 sont du même ordre de grandeur.

Le Tableau [XX] donne les indices de grandeur des contributions à l'énergie des éléments matriciels non diagonaux. Quels sont ces éléments ? Il est très aisé de les obtenir, à partir du Tableau [VI] de la première partie en tenant compte de la relation de SAYVETZ. Seuls existent pour la molécule linéaire les éléments de ce Tableau pour lesquels $\Delta K = \sum \Delta l_t$, c'est-à-dire :

- les éléments $\langle K l_t \mid K \pm 2, l_t \pm 2 \rangle$
de $h_2^\dagger$ et $h_4^\dagger$, élément que nous noterons simplement $\langle l_t \mid l_t \pm 2 \rangle$
- les éléments $\langle l_t l_t \mid l_t \pm 2 l_t, \pm 2 \rangle$
de $h_2^\dagger, h_4^\dagger$

L'expression de ces éléments non diagonaux, en fonction des nombres quantiques est donnée dans le Tableau [XXI]

Tableau XX Indices de grandeur des contributions non diagonales à l'énergie

			A					C						
n_m^+	Element matriciel	Opérateur	$J \simeq 1$					$J \simeq 30$						
			n	n'	k D RF Rf RAF				n	n'	k D , RF Rf RAF			
h_2^+	$l_t l_t \pm 2$	$r^2 p^2$	4		4		6	4	2		2	2	.	.
h_2^+	$l_t l_{t'} l_t \pm 2 l_{t'} \mp 2$	r^4	2		2	2	.	.	2		2	2	.	.
h_4^+	$l_t l_t \pm 2$	$r^2 p^4$	8	4	8	.	10	8	4	2	4	4	.	.
		$r^4 p^2$	6	4	6	.	8	6	4	2	4	4	.	.
h_4^+	$l_t l_{t'} l_t \pm 2 l_{t'} \mp 2$	$r^4 p^2$	6	2	6	6	.	.	4	2	4	4	.	.
		r^6	4	2	4	4	.	.	4	2	4	4	.	.

Tableau XXI

Expression des éléments matriciels non diagonaux en fonction des
nombres quantiques, pour les molécules linéaires

$$\langle \ell_t \ell_t | h^+ | \ell_t \pm 2 \rangle =$$

$$hc \left[q_t^0 + \sum_s f_{s2}^{ts} \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \right] \left\{ \left[j(j+1) - \ell(\ell \pm 1) \right] \left[j(j+1) - (\ell \pm 1)(\ell \pm 2) \right] (v_t \pm \ell_t + 2)(v_t \mp \ell_t) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle \ell_t \ell_t | h^+ | \ell_t \pm 2 \ell_t \mp 2 \rangle =$$

$$hc \left[\frac{v_{t\ell}^0}{4} + \sum_s q_{s2}^{ts} \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \right] \left[(v_t + \ell_t + 1 \pm 1)(v_t - \ell_t + 1 \mp 1)(v_t + \ell_t + 1 \mp 1)(v_t - \ell_t + 1 \pm 1) \right]^{\frac{1}{2}}$$

L'ensemble des éléments matriciels groupés dans les Tableaux [XIX] et [XXI] permet d'écrire la matrice énergie dans un état vibrationnel quelconque.

Avant de diagonaliser la matrice, nous faisons un bilan des propriétés de symétrie dans les groupes $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$, propriétés qui nous permettront de réduire complètement la matrice hamiltonienne.

De la même manière que pour les molécules à symétrie axiale, on peut définir des groupes d'opérations de symétrie dans l'espace vibrationnel, et pour chacun, un groupe isomorphe d'opérations dans l'espace rotationnel (voir pages 32 et suivantes). Nous ne retenons, pour définir les types de symétrie, que les opérations rassemblées dans le Tableau [XXII]. Dans ce Tableau, les symboles représentent les opérations suivantes* :

$C_z(\alpha)$: rotation d'angle α (sens trigonométrique)
autour de Oz

$C_{\frac{\pi}{2}}$ (π) : rotation de π autour de Oy

σ_o : réflexion par rapport au plan xOz

i : inversion du trièdre mobile $Oxyz$ par rapport
à son centre

$\mathcal{E}$: opération identité

* Rappelons que pour définir des types de symétrie à partir du groupe complet de recouvrement, il est nécessaire de faire intervenir pour les opérations de seconde espèce l'opération $\mathcal{J}$, inversion du trièdre fixe.

Tableau XXII

Opérations de symétrie dans les groupes $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$

Groupe	Espace vibrationnel	Espace rotationnel	Types de symétrie définis
$C_{\infty v}$	$C_{\infty}(\alpha)$ σ_v	$C_{\infty}(\alpha)$ $C_{\frac{\pi}{2}}(\pi)$	$\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ + ou -
$D_{\infty h}$	$C_{\infty}(\alpha)$ σ_v <i>i</i>	$C_{\infty}(\alpha)$ $C_{\frac{\pi}{2}}(\pi)$ $\mathcal{C}_2$	$\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ + ou - g ou u

Les opérations du Tableau [XXII] permettent de définir des types de symétrie.

L'opération $C_z(\alpha)$ conduit aux types Σ , π , Δ , ϕ ... Le type Σ correspond à une base non dégénérée, dont le caractère de la représentation est égal à 1. Les types π , Δ , ϕ ... correspondent à des bases doublement dégénérées dont les caractères des représentations sont respectivement $2 \cos \alpha$, $2 \cos 2 \alpha$, $2 \cos 3 \alpha$...

L'opération $\sigma_o \left(C_{\frac{\pi}{2}}(\pi) \right)$ dans l'espace rotationnel permet de distinguer entre les types Σ^+ et Σ^- selon que la base ne change pas ou change de signe quand on effectue cette opération.

Enfin, pour le groupe $D_{\infty h}$, on peut définir des types Σ_g , π_g , Δ_g ... d'une part, Σ_u , π_u , Δ_u ... , d'autre part, selon que les composantes des bases ne changent pas ou changent de signe quand on effectue l'opération i , inversion du trièdre mobile $Oxyz$ par rapport à son centre^(*) (opération identité dans le groupe isomorphe de l'espace rotationnel).

(*) voir note page suivante

(*) Note de la page précédente

Pour le groupe $D_{\infty h}$, dans la référence [45], il est attribué aux niveaux de vibration-rotation un type de symétrie s ou a , défini par rapport à l'échange des noyaux identiques. Ce type de symétrie peut être déduit des types $+$ ou $-$ et g ou u par les relations :

$$+ \quad g \longrightarrow s$$

$$+ \quad u \longrightarrow a$$

$$- \quad g \longrightarrow a$$

$$- \quad u \longrightarrow s$$

l'opération d'échange apparaît alors dans la nomenclature de nos opérations de symétrie comme l'opération $C_{\frac{\pi}{2}}(\pi)$,

dans l'espace vibrationnel, rotation de π autour de Oy .

Les règles d'orientation des coordonnées normales que nous utilisons sont toujours celles de L.HENRY et G.AMAT.

- Règle d'orientation n° 1

L'opération de symétrie $C_2(\alpha)$ de l'espace vibrationnel correspond aux transformations :

$\tilde{q}_n = q_n$ pour les coordonnées normales non dégénérées

$$\begin{bmatrix} \tilde{q}_{t_1} \\ \tilde{q}_{t_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{t_1} \\ q_{t_2} \end{bmatrix}$$

pour les coordonnées normales doublement dégénérées.

Par conséquent les vibrations normales ne peuvent être que Σ ou π .

- Règle d'orientation n° 2

L'opération de symétrie σ_o de l'espace vibrationnelle correspond aux transformations :

$\tilde{q}_n = q_n$ pour les coordonnées normales non dégénérées, ces dernières ne pouvant être que Σ^+ ,

$$\begin{bmatrix} \tilde{q}_{t_1} \\ \tilde{q}_{t_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{t_1} \\ q_{t_2} \end{bmatrix}$$

pour les coordonnées normales doublement dégénérées.

Nous donnons dans le Tableau [XXIII] les transformations des coordonnées vibrationnelles q_n , r_t , χ_t et rotationnelles θ , Ψ et φ qui apparaissent dans l'expression des fonctions d'ondes ; dans le Tableau [XXIV], on trouve les transformations des fonctions de vibration et de rotation. Les fonctions que nous utilisons sont identiques à celles qui sont définies pages 45 et 46 à cela près que l'on pose $K = \sum_t \ell_t = \ell$. Il faut cependant ne pas oublier que toutes les variables apparaissant dans ces fonctions ne sont pas des variables vraies pour la molécule linéaire (voir page 137).

Enfin les transformations des fonctions propres de vibration-rotation sont données dans le Tableau [XXV], qui permet de constater que tous les niveaux de vibration-rotation sont du type Σ . Bien entendu pour réduire complètement la matrice hamiltonienne on est amené à utiliser des fonctions d'ondes symétriques Ψ^+ et Ψ^- , qui, analogues aux fonctions Ψ^+ et Ψ^- définies page 53, s'écrivent pour les molécules linéaires :

$$\Psi_{|e|e_t}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Pi_n \Psi_{\sigma_n} [\Psi_{|e|} \Pi_t \Psi_{\sigma_t e_t} \pm \Psi_{-|e|} \Pi_t \Psi_{\sigma_t, -e_t}]$$

Tableau XXIII

Transformations des coordonnées sous l'effet des opérations de symétrie, dans les groupes $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$

Opération	Coordonnées rotationnelles	Coordonnées vibrationnelles
$C_z(\alpha)$	$\theta \longrightarrow \theta$ $\psi \longrightarrow \psi$ $\varphi \longrightarrow \varphi + \alpha$	$q_n \longrightarrow q_n$ $r_t \longrightarrow r_t$ $\chi_t \longrightarrow \chi_t - \alpha$
σ_o	$\theta \longrightarrow \pi - \theta$ $\psi \longrightarrow \psi + \pi$ $\varphi \longrightarrow \pi - \varphi$	$q_n \longrightarrow q_n$ $r_t \longrightarrow r_t$ $\chi_t \longrightarrow -\chi_t$
i	$\theta \longrightarrow \theta$ $\psi \longrightarrow \psi$ $\varphi \longrightarrow \varphi$	$q_n \longrightarrow \pm q_n$ $r_t \longrightarrow r_t$ $\chi_t \longrightarrow \begin{cases} \chi_t (g) \\ \chi_t + \pi (u) \end{cases}$

Tableau XXIV

Transformations des fonctions d'onde rotationnelles et vibrationnelles pour les groupes $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$

— Opération $C_z(\alpha)$

$$\Psi_{JLM} \longrightarrow e^{iL\alpha} \Psi_{JLM}$$

$$\Psi_{\nu_n} \longrightarrow \Psi_{\nu_n}$$

$$\Psi_{\nu_t l_t} \longrightarrow e^{-i l_t \alpha} \Psi_{\nu_t l_t}$$

— Opération σ_0

$$\Psi_{JLM} \longrightarrow e^{i\pi(J+L)} \Psi_{J,-L,M}$$

$$\Psi_{\nu_n} \longrightarrow \Psi_{\nu_n}$$

$$\Psi_{\nu_t l_t} \longrightarrow e^{i\pi l_t} \Psi_{\nu_t, -l_t}$$

— Opération i

$$\Psi_{JLM} \longrightarrow \Psi_{JLM}$$

$$\Psi_{\nu_n} \longrightarrow \begin{cases} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type } g \\ (-1)^{\nu_n} \Psi_{\nu_n} & \text{si la vibration } \nu_n \text{ est du type } u \end{cases}$$

$$\Psi_{\nu_t l_t} \longrightarrow \begin{cases} \Psi_{\nu_t l_t} & \text{si la vibration } \nu_t \text{ est du type } g \\ (-1)^{\nu_t} \Psi_{\nu_t l_t} & \text{si la vibration } \nu_t \text{ est du type } u \end{cases}$$

Tableau XXV (*)

Types de symétrie des fonctions propres
pour les groupes $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$

- Opération $C_{\infty}(\alpha)$

$$\Psi_{l|l|l_t} \longrightarrow \Psi_{l|l|l_t}$$

- Opération σ_o

$$\Psi_{l|l|l_t} \longrightarrow e^{i\pi J} \Psi_{-l|-l|,-l_t}$$

$$\Psi^+ \longrightarrow e^{i\pi J} \Psi^+$$

$$\Psi^- \longrightarrow e^{i\pi(J+1)} \Psi^-$$

Si J est pair: Ψ^+ est du type Σ^+ , Ψ^- du type Σ^-

Si J est impair: Ψ^+ est du type Σ^- , Ψ^- du type Σ^+

Remarque: Si $l_t = l_{t'} = \dots = 0$, la fonction $\Psi_{l|l|l_t=l_{t'}=l_{t''}=\dots=0}$
se comporte comme Ψ^+

- Opération i

$$\Psi_{l|l|l_t} \longrightarrow (-1)^{\sum_s \nu_s^{(u)}} \Psi_{l|l|l_t}$$

Si $\sum_s \nu_s^{(u)}$ est pair: $\Psi_{l|l|l_t}$ est du type g

Si $\sum_s \nu_s^{(u)}$ est impair: $\Psi_{l|l|l_t}$ est du type u

(*) $\nu_s^{(u)}$ est le nombre quantique d'une vibration
dégénérée du type u ($\Sigma_{,,}$ ou $\Pi_{,,}$)

CHAPITRE II - LES NIVEAUX D'ENERGIE DE LA MOLECULE LINEAIRE

Nous avons diagonalisé la matrice hamiltonienne dans divers états vibrationnels en supposant qu'il n'existe pas de résonance accidentelle perturbant les niveaux de vibration.

Nous avons calculé les niveaux d'énergie de vibration-rotation en tenant compte de toutes les contributions jusqu'au quatrième ordre. Lorsque J est voisin de l'unité (cas A) nous incluons dans l'énergie les contributions rotationnelles d'ordre inférieur ou égal à six.

Nous donnons les résultats dans les états vibrationnels suivants :

- aucune vibration dégénérée n'est excitée (*)

Toutes les contributions à l'énergie à considérer sont diagonales.

(*) Un nombre quelconque de vibrations non dégénérées peut être excité. Il en sera de même pour les autres états vibrationnels étudiés.

- une vibration dégénérée est excitée par un quantum : $v_t=1$

Les éléments matriciels $\langle l_t | l_t^{\pm 2} \rangle$, dont l'expression est donnée dans le Tableau [XXI], dédoublent les niveaux $|l| = |l_t| = 1$.

- une vibration dégénérée est excitée par 2 quanta : $v_t=2$

Les éléments matriciels $\langle l_t | l_t^{\pm 2} \rangle$ interviennent en provoquant des résonances faibles si J est petit, fortes si $J \approx 30$. Dans le premier cas on effectue un calcul de perturbation, dans le second on résoud des déterminants séculaires d'ordre deux.

- une vibration dégénérée est excitée par 3 quanta : $v_t=3$

La situation ressemble à celle du cas précédent, résonance faible si $J \approx 1$, résonance forte si $J \approx 30$, ces résonances étant à imputer aux éléments du type $\langle l_t | l_t^{\pm 2} \rangle$

- deux vibrations dégénérées sont excitées, chacune par un quantum : $v_t = v'_t = 1$

En plus des éléments $\langle l_t | l_t^{\pm 2} \rangle$ provoquant des résonances fortes ou faibles suivant la valeur de J , un élément du type $\langle l_t l_t | l_t^{\pm 2} l_t^{\mp 2} \rangle$ dédouble les niveaux $|l| = |l_t + l_t| = 0$

Les Tableaux [XXVI] permettent d'obtenir les niveaux d'énergie dans tous ces états vibrationnels et sont numérotés de 1 à 5 avec les conventions que l'on peut résumer ainsi :

$$\begin{array}{l}
 1) \quad v_t = v_{t'} = \dots = 0 \\
 2) \quad v_t = 1 \quad ; \quad l_t = \pm 1 \\
 3) \quad v_t = 2 \quad ; \quad l_t = 0, \pm 2 \\
 4) \quad v_t = 3 \quad ; \quad l_t = \pm 1 \quad ; \quad \pm 3 \\
 5) \quad v_t = v_{t'} = 1 \quad \begin{array}{l} l_t = -l_{t'} = \pm 1 \\ l_t = l_{t'} = \pm 1 \end{array}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1) \\ 2) \\ 3) \\ 4) \\ 5) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} v_{t'} = \dots = 0 \\ v_n, v_{n'}, \dots \\ \text{arbitraires} \end{array}$$

Ces Tableaux sont notés :

$$A \quad \text{si} \quad J \simeq 1$$

$$C \quad \text{si} \quad J \simeq 30$$

Dans les Tableaux [XXVI], les énergies de vibration-rotation sont données en fonction des nombres quantiques J et $l = \sum_t l_t$, et de coefficients dépendant des paramètres moléculaires et des nombres quantiques vibrationnels. Certains de ces coefficients sont développés en série

en fonction des nombres quantiques vibrationnels dans le Tableau [XXVII]. Dans la colonne de droite, nous donnons l'indice k de la contribution à l'énergie des différents termes des contributions.

On a appelé a , la partie principale constante du coefficient, b et c sont des termes correctifs d'importance décroissante. La présentation des Tableaux [XXVI] est très semblable à celle des Tableaux [XIII] de la Première Partie. Les énergies sont obtenues en ajoutant les différentes contributions écrites les unes sous les autres. Quand un dédoublement a lieu, pour une valeur donnée de $|\ell|$, entre les niveaux correspondant aux fonctions $\Psi_{|\ell|}^+$ et $\Psi_{|\ell|}^-$, nous indiquons la fonction correspondant à chaque niveau.

De plus, dans les états vibrationnels $v_t = 2, 3$ et $v_t = v_{t'} = 1$, pour $J \approx 30$, où il existe une forte résonance du type ℓ , la diagonalisation de la matrice hamiltonienne a pour résultat le mélange des fonctions $\Psi_{|\ell|}^{\pm}$ correspondant à $|\ell|$ et $|\ell \pm 2|$.

L'utilisation des Tableaux [XXVI, 3c], [XXVI, 4c], [XXVI, 5c], schématisés ci-dessous, est alors la suivante:

Tableau [XXVI, 3C]

$l = 0$	
$ l = 2$	
	0

I

II

III

IV

Les énergies sont obtenues en additionnant deux des contributions numérotées de I à IV :

si $l = 0$: I + II

si $|l| = 2$: $\begin{cases} \text{I + III} \\ \text{I + IV} \end{cases}$

Tableau [XXVI, 4C]

$ l = 1$	
$ l = 3$	

I

II

III

Les énergies sont données par :

si $|l| = 1$ $\begin{cases} \text{I + II avec les signes supérieurs} \\ \text{I + II avec les signes inférieurs} \end{cases}$

si $|l| = 3$ $\begin{cases} \text{I + III avec les signes supérieurs} \\ \text{I + III avec les signes inférieurs} \end{cases}$

Tableau [XXVI, 5C]

$l = 0$	
$ l = 2$	

I

II

III

Les énergies sont données par :

si $l = 0$ $\begin{cases} \text{I + II avec les signes supérieurs} \\ \text{I + II avec les signes inférieurs} \end{cases}$

si $|l| = 2$ $\begin{cases} \text{I + III avec les signes supérieurs} \\ \text{I + III avec les signes inférieurs} \end{cases}$

TABLEAUX [XXVI]

ENERGIES DE VIBRATION-ROTATION POUR LES MOLECULES LINEAIRES

Tableau 1A

Contributions	k		
	a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$	0	2	4
$+ J(J+1) B_v$	2	4	6
$- J^2(J+1)^2 D_e$	6		

Table 1C

Contributions	k		
	a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$	0	2	4
$+ J(J+1) B_v$	0	2	4
$- J^2(J+1)^2 D_v$	2	4	
$+ J^3(J+1)^3 H$	4		

Tableau 2 A

Contributions		k		
		a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$		0	2	4
$+ [J(J+1) - 1] B_v$		2	4	6
$- [J(J+1) - 1]^2 D_e$		6		
$\mathcal{E}_{\text{stat}} \Psi_1^+$	$+ 2 q_t^{\text{eff}} J(J+1)$	4	6	
$\mathcal{E}_{\text{stat}} \Psi_1^-$	$- 2 q_t^{\text{eff}} J(J+1)$	4	6	

Tableau 2C

Contributions		k		
		a	b	c
$\frac{E_0}{hc}$		0	2	4
$+ [J(J+1) - 1] B_0$		0	2	4
$- [J(J+1) - 1]^2 D_0$		2	4	
$+ [J(J+1) - 1]^3 H$		4		
$\mathcal{G}_{\text{stat}} \Psi_1^+$	$+ 2 q_t^{\text{eff}} J(J+1)$ $+ 2 f_{22}^{\text{tJ}} J^2(J+1)^2$	2 4	4	
$\mathcal{G}_{\text{stat}} \Psi_1^-$	$- 2 q_t^{\text{eff}} J(J+1)$ $- 2 f_{22}^{\text{tJ}} J^2(J+1)^2$	2 4	4	

Tableau 3A

Contributions			k		
			a	b	c
$\frac{E_0}{hc}$			0	2	4
$+ [J(J+1) - l^2] B_0$			2	4	6
$- [J(J+1) - l^2]^2 D_e$			6		
$l = 0$	$+ \frac{4(q_e^0)^2 J(J+1) [J(J+1) - 2]}{B_e - x_{l_t l_t}}$		6		
$ l = 2$	$\text{Etat } \Psi_2^-$	0			
	$\text{Etat } \Psi_2^+$	$- \frac{4(q_e^0)^2 J(J+1) [J(J+1) - 2]}{B_e - x_{l_t l_t}}$	6		

Tableau 3C (a)

Contributions		k		
		a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$		0	2	4
$+ [J(J+1) - l^2] B_v$		0	2	4
$- [J(J+1) - l^2]^2 D_v$		2	4	
$+ [J(J+1) - l^2]^3 H$		4		
$l=0$	$+ 2 \frac{p}{ p } \sqrt{p^2 + 4J^2(J+1)^2(q_e^0)^2} - 2p$	2		
	$+ 2 \sum_s \bar{c}_s (v_s + \frac{d_s}{2}) + 4J(J+1) D_e$	4		
	$-\frac{p}{ p } \frac{2p \sum_s \bar{c}_s (v_s + \frac{d_s}{2}) + 4J(J+1) [p D_e + 2(q_e^0)^2] - 8J^2(J+1)^2 q_e^0 \sum_s f_{s2}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) - 8J^3(J+1)^3 q_e^0 f_{22}^{tJ}}{\sqrt{p^2 + 4J^2(J+1)^2(q_e^0)^2}}$	4		
$ l =2$	$- 2 \frac{p}{ p } \sqrt{p^2 + 4J^2(J+1)^2(q_e^0)^2} + 2p$	2		
	$- 2 \sum_s \bar{c}_s (v_s + \frac{d_s}{2}) - 4J(J+1) D_e$	4		
	$+\frac{p}{ p } \frac{2p \sum_s \bar{c}_s (v_s + \frac{d_s}{2}) + 4J(J+1) [p D_e + 2(q_e^0)^2] - 8J^2(J+1)^2 q_e^0 \sum_s f_{s2}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) - 8J^3(J+1)^3 q_e^0 f_{22}^{tJ}}{\sqrt{p^2 + 4J^2(J+1)^2(q_e^0)^2}}$	4		
	0			

(a) $p = B_e - x_{l_t l_t}$

$\bar{c}_s = y_{s l_t l_t} + \eta_{ts} + \alpha_s \quad (\eta_{ts} = 0 \text{ quand } s \neq n)$

Tableau 4 A

Contributions			k		
$\frac{E_v}{hc}$			a	b	c
$+ [J(J+1) - l^2] B_v$ $- [J(J+1) - l^2]^2 D_e$			0	2	4
			2	4	6
			6		
$ l =1$	$\text{Etat } \Psi_1^+$	$+ 4 q_t^{\text{eff}} J(J+1)$ $+ \frac{3 [J(J+1)-2][J(J+1)-6] (q_t^0)^2}{2 (B_e - x_{elt_t})}$	4	6	
	$\text{Etat } \Psi_1^-$	$- 4 q_t^{\text{eff}} J(J+1)$ $+ \frac{3 [J(J+1)-2][J(J+1)-6] (q_t^0)^2}{2 (B_e - x_{elt_t})}$	4	6	
$ l =3$		$- \frac{3 [J(J+1)-2][J(J+1)-6] (q_t^0)^2}{2 (B_e - x_{elt_t})}$	6		

Tableau 4C (voir note du Tableau 3C)

Contributions			R		
	a	b	c		
$\frac{E_r}{h\nu}$ $+ [J(J+1) - l^2] B_r$ $- [J(J+1) - l^2]^2 D_r$ $+ [J(J+1) - l^2]^3 H$ $\pm 2J(J+1) q_e^0$ $\pm 2J^2(J+1)^2 f_{22}^{E1}$	0	2	4		
	0	2	4		
	2	4			
	2	4			
	4				
$ l =1$ $+ 4 \frac{\rho}{ l } \sqrt{\rho^2 \pm \rho J(J+1) q_e^0 + J^2(J+1)^2 (q_e^0)^2} - 4\rho$ $+ 4 \sum_3 \delta_3 (u_3 + \frac{d_3}{2}) + 8 D_e J(J+1)$ $+ \frac{\rho}{ l } \left[-4\rho \sum_3 \delta_3 (u_3 + \frac{d_3}{2}) - 2J(J+1) [4\rho D_e + 6(q_e^0)^2 \pm \sum_3 (q_e^0 \delta_3 - \rho f_{122}^{E3}) (u_3 + \frac{d_3}{2})] \pm 2J^2(J+1)^2 [\rho f_{122}^{E1} - 2 D_e q_e^0 \pm 2 q_e^0 \sum_3 \rho f_{122}^{E3} (u_3 + \frac{d_3}{2}) + 4J^3(J+1)^3 q_e^0 \rho f_{122}^{E1}] \right]$ $\sqrt{\rho^2 \pm \rho J(J+1) q_e^0 + J^2(J+1)^2 (q_e^0)^2}$	2				
	4	4			
	4				
$ l =3$ $- 4 \frac{\rho}{ l } \sqrt{\rho^2 \pm \rho J(J+1) q_e^0 + J^2(J+1)^2 (q_e^0)^2} + 4\rho$ $- 4 \sum_3 \delta_3 (u_3 + \frac{d_3}{2}) - 8 D_e J(J+1)$ $- \frac{\rho}{ l } \left[-4\rho \sum_3 \delta_3 (u_3 + \frac{d_3}{2}) - 2J(J+1) [4\rho D_e + 6(q_e^0)^2 \pm \sum_3 (q_e^0 \delta_3 - \rho f_{122}^{E3}) (u_3 + \frac{d_3}{2})] \pm 2J^2(J+1)^2 [\rho f_{122}^{E1} - 2 D_e q_e^0 \pm 2 q_e^0 \sum_3 \rho f_{122}^{E3} (u_3 + \frac{d_3}{2}) + 4J^3(J+1)^3 q_e^0 \rho f_{122}^{E1}] \right]$ $\sqrt{\rho^2 \pm \rho J(J+1) q_e^0 + J^2(J+1)^2 (q_e^0)^2}$	2				
	4	4			
	4				

Tableau 5 A

Contributions			h		
			a	b	c
$\frac{E_v}{hc}$			0	2	4
$+ [J(J+1) - l^2] B_v$			2	4	6
$- [J(J+1) - l^2]^2 D_e$			6		
$l=0$	$\psi_{\text{stat}}^+ \Psi_{1,-1}^+$	$+ r_{\text{tt}'}^{\text{off}}$ $+ 4 g_{22}^{\text{tt}'} J(J+1) + \frac{2J(J+1)[J(J+1)-2][q_{\text{t}}^0 + q_{\text{t}'}^0]^2}{2B_e - x_{\text{t}}l_{\text{t}'} + \frac{r_{\text{tt}'}^0}{2}}$	2	4	6
	$\psi_{\text{stat}}^- \Psi_{1,-1}^-$	$- r_{\text{tt}'}^{\text{off}}$ $- 4 g_{22}^{\text{tt}'} J(J+1) + \frac{2J(J+1)[J(J+1)-2][q_{\text{t}}^0 - q_{\text{t}'}^0]^2}{2B_e - x_{\text{t}}l_{\text{t}'} - \frac{r_{\text{tt}'}^0}{2}}$	2	4	6
$ l =2$	$\psi_{\text{stat}}^+ \Psi_{1,1}^+$	$-\frac{2J(J+1)[J(J+1)-2][q_{\text{t}}^0 + q_{\text{t}'}^0]^2}{2B_e - x_{\text{t}}l_{\text{t}'} + \frac{r_{\text{tt}'}^0}{2}}$	6		
	$\psi_{\text{stat}}^- \Psi_{1,1}^-$	$-\frac{2J(J+1)[J(J+1)-2][q_{\text{t}}^0 - q_{\text{t}'}^0]^2}{2B_e - x_{\text{t}}l_{\text{t}'} - \frac{r_{\text{tt}'}^0}{2}}$	6		

Tableau 5C(*)

Contributions	k		
	a	b	c
$\frac{E_v}{h c}$ $+ [J(J+1) - \ell^2] B_v$ $- [J(J+1) - \ell^2]^2 D_v$ $+ [J(J+1) - \ell^2]^3 H$ $\pm \frac{1}{2} r_{\ell v}^{e f}$ $\pm 2 q_{\ell 22}^{e f} J(J+1)$	0 0 2 4 2 4	2 2 4 4	4 4
$\ell=0$	2 4 4		
$+ \frac{\delta^{\pm}}{18^{\pm}} \sqrt{(\gamma^{\pm})^3 + 4J^2(J+1)^2(q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0)^2} - \rho'$ $+ \sum \bar{\sigma}_3 (v_3 + \frac{d_3}{2}) + 4J(J+1) D_e$ $+ \frac{\gamma^{\pm}}{18^{\pm}} \left[-\gamma^{\pm} \sum \bar{\sigma}_3 (2q_{\ell 22}^{e f} (v_3 + \frac{d_3}{2}) + 2J(J+1) [\gamma^{\pm} (-2D_e \pm q_{\ell 22}^{e f}) - 2(q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0)^2]) \right. \\ \left. - 2(q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0)^2 \sum (\bar{f}_{122}^{\ell \pm} \pm \bar{f}_{22}^{\ell \pm}) (v_3 + \frac{d_3}{2}) + 4J^3(J+1)^3 (q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0) (\bar{f}_{22}^{\ell \pm} \pm \bar{f}_{22}^{\ell \pm}) \right]$ $\sqrt{(\gamma^{\pm})^3 + 4J^2(J+1)^2(q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0)^2}$			
$ \ell =2$	2 4 4		
$- \frac{\delta^{\pm}}{18^{\pm}} \sqrt{(\gamma^{\pm})^3 + 4J^2(J+1)^2(q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0)^2} + \rho'$ $- \sum \bar{\sigma}_3 (v_3 + \frac{d_3}{2}) - 4J(J+1) D_e$ $- \frac{\gamma^{\pm}}{18^{\pm}} \left[-\gamma^{\pm} \sum \bar{\sigma}_3 (2q_{\ell 22}^{e f} (v_3 + \frac{d_3}{2}) + 2J(J+1) [\gamma^{\pm} (-2D_e \pm q_{\ell 22}^{e f}) - 2(q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0)^2]) \right. \\ \left. - 2(q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0)^2 \sum (\bar{f}_{122}^{\ell \pm} \pm \bar{f}_{22}^{\ell \pm}) (v_3 + \frac{d_3}{2}) + 4J^3(J+1)^3 (q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0) (\bar{f}_{122}^{\ell \pm} \pm \bar{f}_{22}^{\ell \pm}) \right]$ $\sqrt{(\gamma^{\pm})^3 + 4J^2(J+1)^2(q_{\ell}^0 \pm q_{\ell}^0)^2}$			

(*) $\rho' = 2B_e - x_{\ell e}$

$\gamma^{\pm} = \rho' \pm \frac{1}{2} r_{\ell v}^{e f}$

TABLEAUX

TABLEAUX [XXVII]

COEFFICIENTS APPARAISSANT DANS LES EXPRESSIONS
DES ENERGIES ET DES FREQUENCES

TABLEAU XXVII. (*)

$$\frac{E_v}{hc} \left\{ \begin{array}{l} (a) \sum_s \omega_s (v_s + \frac{d_s}{2}) \\ (b) \sum_{s \ll s'} x_{ss'} (v_s + \frac{d_s}{2}) (v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) + \sum_{t \ll t'} x_{t't} p_{t't} p_{t't} \\ (c) \sum_{s \ll s'} \sum_{s''} y_{ss's''} (v_s + \frac{d_s}{2}) (v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) (v_{s''} + \frac{d_{s''}}{2}) + \sum_{t \ll t'} \sum_{t''} y_{t'tt''} p_{t't} p_{t't''} (v_t + \frac{d_t}{2}) + \sum_s \Delta \omega_s (v_s + \frac{d_s}{2}) \\ + \sum_{t \ll t'} \gamma_{t't} (v_t + \frac{1}{2}) p_{t't} \end{array} \right. \quad (**)$$

$$B_v \left\{ \begin{array}{l} (a) B_c \\ (b) - \sum_s \alpha_s (v_s + \frac{d_s}{2}) \\ (c) \sum_{s \ll s'} \delta_{ss'} (v_s + \frac{d_s}{2}) (v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) + \sum_{t \ll t'} \delta_{t't} p_{t't} p_{t't} \end{array} \right.$$

$$D_v \left\{ \begin{array}{l} (a) D_c \\ (b) \sum_s \beta_s (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$$

$$q_v \left\{ \begin{array}{l} (a) q_c^0 \\ (b) \sum_s f_{ss}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$$

$$r_{vt} \left\{ \begin{array}{l} (a) r_{vt}^0 \\ (b) 4 \sum_s q_{ss}^{t't,s} (v_s + \frac{d_s}{2}) \end{array} \right.$$

Notes au Tableau [XXVII]

(*) - L'indice s désigne n'importe quelle vibration
(dégénérée ou non)

(**) - Ce terme provient de l'opérateur r^4_P de $h_3^\dagger$

CHAPITRE III - LES FREQUENCES THEORIQUES DES TRANSITIONS DE
ROTATION PURE ET DE VIBRATION-ROTATION POUR LES MOLECULES
LINEAIRES.

1) - Les règles de sélection

Les règles de sélection pour les transitions purement vibrationnelles sont connues depuis longtemps et se trouvent dans de nombreux traités de spectroscopie (voir par exemple la référence [15] page 379) ; ces règles sont les suivantes :

$\Delta l = 0, \pm 1$, c'est-à-dire que l'on aura des transitions entre niveaux vibrationnels : $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$, $\Pi \leftrightarrow \Pi$ $\Delta \leftrightarrow \Delta$ ou bien $\Sigma \leftrightarrow \Pi$, $\Pi \leftrightarrow \Delta$, ...

De plus, entre états non dégénérés, on a :

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+ \quad \text{ou} \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

Enfin, pour le groupe $D_{\infty h}$, seuls sont permises les transitions $g \leftrightarrow u$.

Notre étude des propriétés de symétrie des molécules linéaires nous permet d'énoncer les règles de sélection

entre niveaux de vibration-rotation, en concordance avec celles énoncées dans la Première Partie de ce travail. Ces transitions obéissent à la règle générale $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ (rappelons que tous les niveaux de vibration-rotation sont du type Σ).

On peut ainsi dresser le Tableau [XXVIII] qui indique comment se font les transitions entre les niveaux correspondant aux fonctions symétriques Ψ^+ et Ψ^- , quand ces niveaux sont séparés.

TABLEAU [XXVIII]

MECANISME DE SÉLECTION POUR LES TRANSITIONS DIPOLAIRES
DES MOLECULES $C_{\infty v}$ (rotation et vibration-rotation)
ET $D_{\infty h}$ (vibration-rotation).

Tableau XXVIII

Règles de sélection pour les transitions dipolaires
électrique des molécules des groupes $C_{\infty v}$ (rotation
et vibration-rotation) et $D_{\infty h}$ (vibration-rotation)

Bandes parallèles $\Delta l = 0$	Branches R et P $\Delta J = \pm 1$	$\Psi^+ \longleftrightarrow \Psi^+$ $\Psi^- \longleftrightarrow \Psi^-$
Bandes perpendiculaires $\Delta l = \pm 1$	Branches Q $\Delta J = 0$	$\Psi^+ \longleftrightarrow \Psi^-$
	Branches R et P $\Delta J = \pm 1$	$\Psi^+ \longleftrightarrow \Psi^+$ $\Psi^- \longleftrightarrow \Psi^-$
Transitions rotationnelles $\Delta l = 0$	$\Delta J = +1$	$\Psi^+ \longleftrightarrow \Psi^+$ $\Psi^- \longleftrightarrow \Psi^-$

2) - Les fréquences des transitions de rotation pure

Les fréquences des transitions de rotation pure ont été calculées pour les faibles valeurs de J dans les états vibrationnels précédemment étudiés, c'est-à-dire :

- dans un état vibrationnel où seules des vibrations non dégénérées sont excitées ; les résultats sont donnés dans le Tableau [XXIX, 1],

- dans un état vibrationnel où, en plus de vibrations non dégénérées, une vibration doublement dégénérée est excitée par 1, 2 ou 3 quanta ; les résultats sont donnés dans les Tableaux [XXIX, 2] ; [XXIX, 3] ; [XXIX, 4], respectivement,

- dans un état vibrationnel où, en plus de vibrations non dégénérées, deux vibrations dégénérées sont excitées simultanément, chacune par un quantum ; les résultats sont donnés dans le Tableau [XXIX, 5].

Pour ces calculs nous avons utilisé les expressions de l'énergie jusqu'au sixième ordre d'approximation.

Les fréquences sont exprimées en fonction du nombre quantique J associé au niveau le plus bas de la transition. Nous les appelons ν_J dans les états vibrationnels

$v_t = 0$ et $v_t = 1$ (Tableaux [XXIX, 1] et [XXIX, 2]).

Quand $v_t = 2$ ou 3 et $v_t = v_{t'} = 1$, Tableaux [XXIX, 3], [XXIX, 4] et [XXIX, 5], nous donnons les fréquences, appelées $\nu_{J, |l|}$, dans les deux états définis par les deux valeurs de $|l|$. Les fréquences sont obtenues à partir des Tableaux [XXIX] en ajoutant les différentes contributions écrites les unes sous les autres, en tenant compte de la valeur de $|l|$ quand cela est nécessaire.

3) - Les fréquences des transitions de vibration-rotation

Les Tableaux [XXX], de 1 à 5, donnent, pour les molécules appartenant aux groupes $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$, les fréquences de transitions entre un état où seules des vibrations non dégénérées sont excitées et différents états vibrationnels.

Les nombres de 1 à 5 caractérisent l'état vibrationnel supérieur, avec la nomenclature utilisée lors du calcul des niveaux d'énergie (voir page 157).

Les Tableaux [XXX, 6] et [XXX, 7] donnent les fréquences des transitions pour les bandes chaudes entre un état où en plus de vibrations non dégénérées une vibration

doublement dégénérée ν_t est excitée par un quantum et un état où en plus de vibration non dégénérée, la même vibration dégénérée ν_t est excitée par deux quanta (par exemple, les bandes chaudes $2\nu_t - \nu_t$). Dans les Tableaux [XXX, 6] se trouvent les fréquences des transitions aboutissant aux niveaux $|\ell| = 0$, dans les Tableaux [XXX, 7] se trouvent les fréquences des transitions aboutissant aux niveaux $|\ell| = 2$.

Dans tous les Tableaux [XXX], les lettres capitales A et C correspondent respectivement aux cas $J \approx 1$ et $J \approx 30$; les lettres grecques α et β se rapportent aux transitions appartenant aux branches Q et R ou P respectivement. Les symboles ν' et ν'' caractérisent respectivement les états vibrationnels supérieur et inférieur des transitions. Le nombre quantique J est associé au niveau inférieur de la transition. Nous avons utilisé, dans les Tableaux β , les conventions suivantes :

$$m = J + 1 \quad \text{pour les raies } R_J$$

$$m = -J \quad \text{pour les raies } P_J$$

Les fréquences sont obtenues à partir des Tableaux [XXX] en ajoutant les différentes contributions écrites les unes sous les autres. Ceci se fait sans difficultés pour les Tableaux [XXX, 1A] à [XXX, 3A] et les Tableaux [XXX, 4A], [XXX, 5A], [XXX, 6A] et [XXX, 6C] mais les autres Tableaux présentent quelques difficultés d'utilisation. Ainsi, dans le Tableau [XXX, 3C] l'état supérieur de la transition est $v_t = 2$, $l = 0$. Cependant, il existe une résonance forte entre les états $l = 0$ et $|l| = 2$, ce dernier étant dédoublé en deux composantes dont une est déplacée. A cause de cette résonance forte, la transition interdite entre l'état de départ $v_t = 0$ et l'état $v_t = 2$, $|l| = 2$ peut avoir lieu avec une intensité non négligeable. Nous donnons donc dans le Tableau [XXX, 3C β] les fréquences des deux transitions. Les signes supérieurs se rapportent à la transition $v_t = 0 \rightarrow v_t = 2$, $l = 0$, les signes inférieurs, à la transition $v_t = 0 \rightarrow v_t = 2$, $|l| = 2$, cette dernière étant considérée comme une série secondaire, de faible intensité, accompagnant la série principale.

La même situation se produit dans les Tableaux [XXX, 4C α] et [XXX, 4C β] où l'état supérieur est :

$v_t = 3$, $|l| = 1$. Dans ce cas aussi, les transitions aboutissant aux niveaux $v_t = 3$, $|l| = 3$ peuvent avoir lieu, induites par la résonance forte entre les états $|l| = 1$ et $|l| = 3$. Les fréquences de cette série secondaire sont obtenues en utilisant les signes inférieurs dans les Tableaux.

De même encore, dans le Tableau [XXX, 5C β] le couplage entre l'état $v_t = v_{t'} = 1$, $l = 0$ et l'état $v_t = v_{t'} = 1$, $|l| = 2$ peut induire une transition aboutissant à l'état $|l| = 2$, dont la fréquence est obtenue en utilisant les signes inférieurs.

Les Tableaux [XXX, 7] donnent les fréquences des transitions dans les bandes chaudes

$$v_t = 1 , |l| = 1 \rightarrow v_t = 2 , |l| = 2 ,$$

pour lesquelles les transitions permises sont schématisées dans la figure 1 , où l'on a tenu compte du dédoublement de l'état $|l| = 2$. Sur cette figure, on peut voir que deux types de transitions sont possibles, à cause du dédoublement du type- l dans l'état inférieur $v_t = 1$, $|l| = 1$. Les transitions partant de la composante Ψ^+ sont appelées R_J^+ , Q_J^+ et P_J^+ , celles partant de la composante Ψ^- sont appelées R_J^- , Q_J^- et P_J^- .

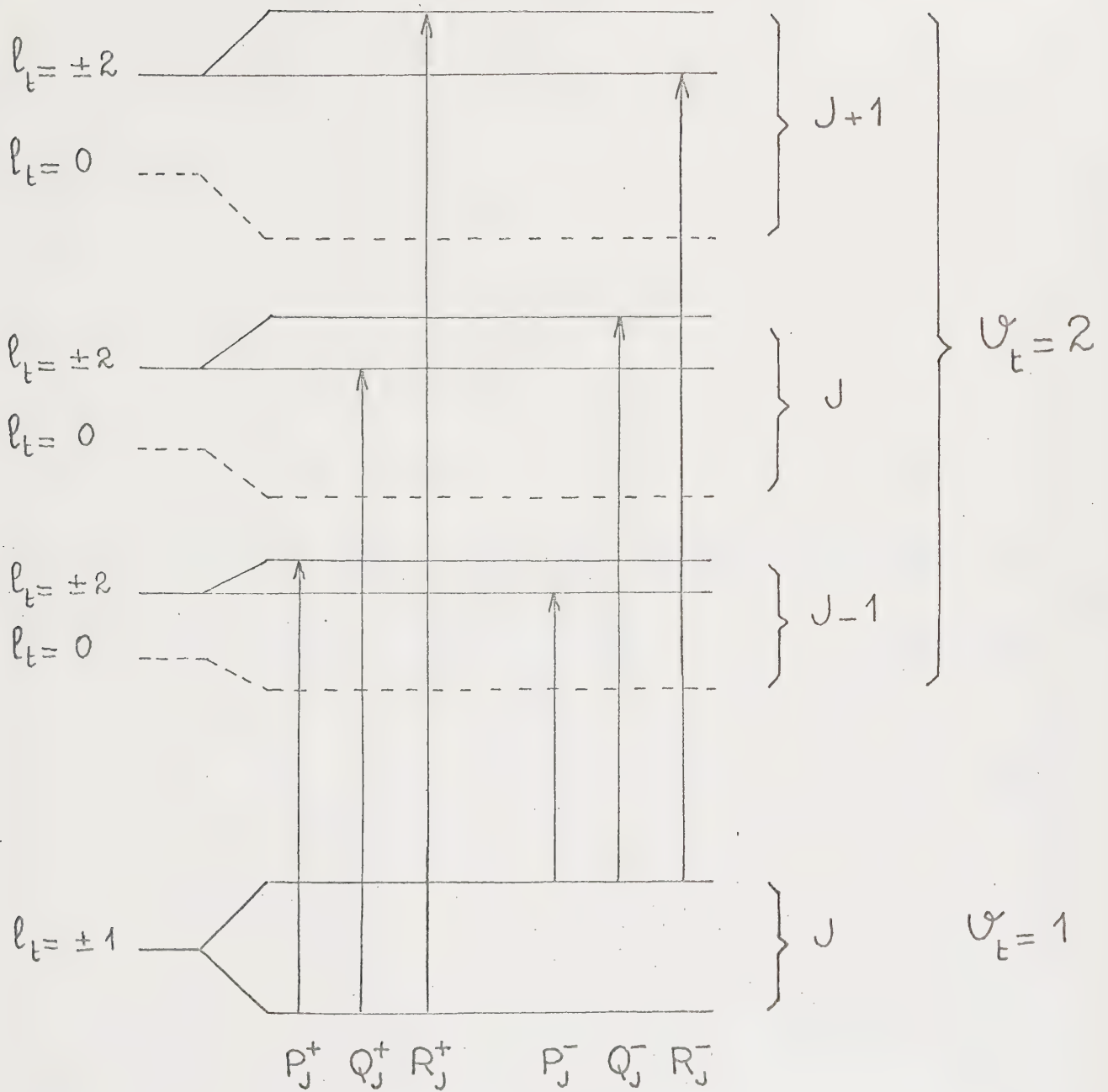


FIGURE 1

(Nous avons supposé $q_t^{\text{eff}} < 0$)

TABLEAUX [XXIX]

FREQUENCES DES RAIES DANS LES SPECTRES DE ROTATION

PURE DES MOLECULES DU GROUPE $C_{\infty v}$

Tableau 1

V_J	k		
	a	b	c
$2(J+1) B_J$	2	4	6
$- 4(J+1)^3 D_e$	6		

Tableau 2

V_J		k		
		a	b	c
$2(J+1) [B_J + 2 D_e]$ $- 4(J+1)^3 D_e$		2	4	6
		6		
		6		
Transition $\Psi^+ \longleftrightarrow \Psi^+$	$+ 4 q_t^{\text{eff}} (J+1)$	4	6	
Transition $\Psi^- \longleftrightarrow \Psi^-$	$- 4 q_t^{\text{eff}} (J+1)$	4	6	

Tableau 3

$V_{J, l }$			k		
			a	b	c
$2 B_v (J+1)$ $- 4 (J+1)^3 D_e$ $+ 4 (J+1) l^2 D_e$			2	4	6
$+ \frac{16(q_b^0)^2}{B_e - x_{l_t l_t}} [(J+1)^3 - (J+1)]$			6		
$l = 0$			6		
$ l = 2$	Transition $\Psi^+ \longleftrightarrow \Psi^+$	0			
	Transition $\Psi^- \longleftrightarrow \Psi^-$	$-\frac{16(q_b^0)^2}{B_e - x_{l_t l_t}} [(J+1)^3 - (J+1)]$	6		

Tableau 4

$V_{J, l }$			k		
			a	b	c
$2(J+1)B_0$ $-4(J+1)^3 D_e$ $+4(J+1)l^2 D_e$			2	4	6
$ l =1$	Transition $\Psi^+ \longleftrightarrow \Psi^+$	$+8q_t^{\text{eff}}(J+1)$	4	6	
		$+\frac{6(q_t^0)^2}{B_e - x l_t l_t} [(J+1)^3 - 4(J+1)]$	6		
	Transition $\Psi^- \longleftrightarrow \Psi^-$	$-8q_t^{\text{eff}}(J+1)$	4	6	
		$+\frac{6(q_t^0)^2}{B_e - x l_t l_t} [(J+1)^3 - 4(J+1)]$	6		
$ l =3$		$-\frac{6(q_t^0)^2}{B_e - x l_t l_t} [(J+1)^3 - 4(J+1)]$	6		

Tableau 5

$V_{J, l }$			h		
			a	b	c
$2(J+1) B_v$ $- 4(J+1)^3 D_e$ $+ 4(J+1) l^2 D_e$			2	4	6
$l=0$	Transition $\Psi^+ \longleftrightarrow \Psi^+$	$+ 8(J+1) g_{22}^{ttJ}$ $+ \frac{8(q_e^0 + q_t^0)^2}{2B_e - x_{et}l_t + \frac{r_{et}^0}{2}} [(J+1)^3 - (J+1)]$	6		
	Transition $\Psi^- \longleftrightarrow \Psi^-$	$- 8(J+1) g_{22}^{ttJ}$ $+ \frac{8(q_e^0 - q_t^0)^2}{2B_e - x_{et}l_t - \frac{r_{et}^0}{2}} [(J+1)^3 - (J+1)]$	6		
$ l =2$	Transition $\Psi^+ \longleftrightarrow \Psi^+$	$- \frac{8(q_e^0 + q_t^0)^2}{2B_e - x_{et}l_t + \frac{r_{et}^0}{2}} [(J+1)^3 - (J+1)]$	6		
	Transition $\Psi^- \longleftrightarrow \Psi^-$	$- \frac{8(q_e^0 - q_t^0)^2}{2B_e - x_{et}l_t - \frac{r_{et}^0}{2}} [(J+1)^3 - (J+1)]$	6		

TABEAU [XXX]

FREQUENCES DES RAIES DANS LES SPECTRES DE VIBRATION-

RELATION DES VIBRATIONS PERIODES

Tableau 1 A β

$R_J (J=0,1,2\dots) ; P_J (J=1,2,3\dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ m (B_{v'} + B_{v''})$	2	4	
$+ m^2 (B_{v'} - B_{v''})$	-	4	

Tableau 1 C β

$R_J (J=0,1,2\dots) ; P_J (J=1,2,3\dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ m (B_{v'} + B_{v''})$	1	3	
$+ m^2 (B_{v'} - B_{v''})$	-	2	4
$- 4 m^3 D_e$	3		
$- m^4 (D_{v'} - D_{v''})$	-	4	

Tableau 2 A α

$Q_J (J = 1, 2, 3 \dots)$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$- B_{v'}$	2	4	
$+ J(J+1) [B_{v'} - B_{v''}$	-	4	
$- 2 q_t^0]$	4		

Tableau 2 A β

$R_J (J = 0, 1, 2 \dots) ; P_J (J = 2, 3, 4 \dots)$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$- B_{v'}$	2	4	
$+ m [B_{v'} + B_{v''}$	2	4	
$- 2 q_0^t]$	4		
$+ m^2 [B_{v'} - B_{v''}$	-	4	
$+ 2 q_t^0]$	4		

Tableau 2 C α

$Q_J \quad (J=1,2,3,\dots)$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$- B_{v'}$	2	4	
$+ J(J+1) [B_{v'} - B_{v''}$	-	2	4
$\quad - 2 q_t^{\text{eff}}$	2	4	
$\quad + 2 D_e]$	4		
$- J^2(J+1)^2 [D_{v'} - D_{v''}$	-	4	
$\quad + 2 f_{22}^{tJ}]$	4		

Tableau 2 C β

$R_J \quad (J=0,1,2,\dots) \quad ; \quad P_J \quad (J=2,3,4,\dots)$	h		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$- B_{v'}$	2	4	
$+ m [B_{v'} + B_{v''}$	1	3	
$\quad - 2 q_o^t]$	3		
$+ m^2 [B_{v'} - B_{v''}$	-	2	4
$\quad + 2 q_t^{\text{eff}}$	2	4	
$\quad + 2 D_e]$	4		
$- 4 m^3 D_e$	3		
$- m^4 [D_{v'} - D_{v''}$	-	4	
$\quad - 2 f_{22}^{tJ}]$	4		

Tableau 3 Aβ

$R_J (J=0,1,2\dots) ; P_J (J=1,2,3\dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'}(l=0) - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+m(B_{v'} + B_{v''})$	2	4	
$+m^2(B_{v'} - B_{v''})$	-	4	

Tableau 3Cβ (Voir la note du Tableau XXVI, 3C)

$R_J (J=0,1,2\dots) ; P_J (J=1,2,3\dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'}(l=0) - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$- 2B_{v'}$	2	4	
$+ 2x_{lt}l_t$	2		
$+ 2\sum_s (q_{sl}^t l_t + \eta_{ts})(v_s' + \frac{ds}{2})$	4		
$+ m(B_{v'} + B_{v''})$	1	3	
$+ m^2 [B_{v'} - B_{v''}$	-	2	4
$+ 4D_e]$	4		
$- 4m^3 D_e$	3		
$- m^4 (D_{v'} - D_{v''})$	-	4	
$\pm 2 \frac{p}{ p } \sqrt{p^2 + 4m^4 (q_t^o)^2}$	2		
$\mp \frac{p}{ p } \frac{8m^3 (q_t^o)^2}{\sqrt{p^2 + 4m^4 (q_t^o)^2}}$	3		
$\mp \frac{p}{ p } \frac{2p_s^2 v_s (v_s' + \frac{ds}{2}) + 4m^2 [pD_e + (q_t^o)^2] - 8m^4 q_t^o \sum_s p_{22}^{ts} (v_s' + \frac{ds}{2}) - 8m^6 q_t^o p_{22}^{ts}}{\sqrt{p^2 + 4m^4 (q_t^o)^2}}$	4		

Tableau 4 A α

$Q_J (J = 1, 2, 3, \dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} (l =1) - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$-B_{v'}$	2	4	
$+ J(J+1) [B_{v'} - B_{v''}$	-	4	
$\quad - 4q_t^{\circ}]$	4		

Tableau 4 A β

$R_J (J = 0, 1, 2, \dots) \quad ; \quad P_J (J = 2, 3, 4, \dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} (l =1) - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$-B_{v'}$	2	4	
$+ m [B_{v'} + B_{v''}$	2	4	
$\quad - 4q_t^{\circ}]$	4		
$+ m^2 [B_{v'} - B_{v''}$	-	4	
$\quad + 4q_t^{\circ}]$	4		

Tableau 4 C α

(Voir la note du Tableau XXVI, 3C)

$Q_J \quad (J = 1, 2, 3, \dots)$		J	
		a	b
$ \begin{aligned} & \frac{E_{v'}(E =4) - E_{v''}}{hc} \\ & - 5 B_{v'} \\ & + 4 x_{e_t} \rho_t \\ & + 4 \sum_s (y_{s0} \rho_t + \eta_{ts})(v'_s + \frac{d_s}{2}) \\ & + J(J+1) [B_{v'} - B_{v''} \\ & \quad - 2 q_t^{\text{off}} \\ & \quad + 10 D_e] \\ & - J^2(J+1)^2 [D_{v'} - D_{v''} \\ & \quad + 2 \rho_{22}^{tJ}] \\ & \pm 4 \frac{p}{ p } \sqrt{p^2 - p J(J+1) q_t^0 + J^2(J+1)^2 (q_t^0)^2} \\ & \pm \frac{p}{ p } \frac{- 4 p \sum_s \varepsilon_s (v'_s + \frac{d_s}{2}) - 2 J(J+1) [4 p D_e + 6 (q_t^0)^2 - \sum_s (q_t^0 \varepsilon_s - p f_{2s}^{ts})(v'_s + \frac{d_s}{2})] - 2 J^2(J+1)^2 [p_{12}^{tJ} - 2 D_e q_t^0 - 2 q_t^0 \sum_s p_{2s}^{ts} (v'_s + \frac{d_s}{2})] + 4 J^2(J+1)^3 q_t^0 \rho_{22}^{tJ}}{\sqrt{p^2 - p J(J+1) q_t^0 + J^2(J+1)^2 (q_t^0)^2}} \end{aligned} $		0	2
		2	4
		2	2
		4	4
		-	2
		2	4
		4	4
		-	4
		2	2
		4	4

Tableau 4 C B

(Voir note du Tableau XXVI, 3c)

$R_j (j=0,1,2,\dots) ; P_j (j=2,3,4,\dots)$

$$\frac{E_{\nu'} (|0|=1) - E_{\nu''}}{hc}$$

$$- 5 B_{\nu'}$$

$$+ 4 x_{\nu' \nu''}$$

$$+ 4 \sum_s (y_{s\nu'} + \eta_{\nu''}) (\nu' + \frac{d_s}{2})$$

$$+ m [B_{\nu'} + B_{\nu''}$$

$$- 2 q_{\nu'}^0]$$

$$+ m^2 [B_{\nu'} - B_{\nu''}$$

$$+ 2 q_{\nu'}^0$$

$$+ 10 D_e]$$

$$- 4 m^3 D_e$$

$$- m^4 [D_{\nu'} - D_{\nu''}$$

$$- 2 f_{\nu'}^{\nu''}]$$

$$\pm 4 \frac{p}{|p|} \sqrt{p^2 + p m^2 q_{\nu'}^0 + m^4 (q_{\nu'}^0)^2}$$

$$\pm 2 \frac{p}{|p|} \frac{- p m q_{\nu'}^0 - 2 m^3 (q_{\nu'}^0)^2}{\sqrt{p^2 + p m^2 q_{\nu'}^0 + m^4 (q_{\nu'}^0)^2}}$$

$$- 4 p \sum_s (\nu' + \frac{d_s}{2}) - 2 m^2 [4 p D_e + 5 q_{\nu'}^0]^2 + \sum_s (q_{\nu'}^0 \nu_s - p f_{\nu'}^{\nu''}) (\nu' + \frac{d_s}{2}) + 2 m^4 [p f_{\nu'}^{\nu''} - 2 q_{\nu'}^0 \sum_s f_{\nu'}^{\nu''} (\nu' + \frac{d_s}{2})] + 4 m^6 q_{\nu'}^0 f_{\nu'}^{\nu''}$$

$$\pm \frac{p}{|p|} \frac{\sqrt{p^2 + p m^2 q_{\nu'}^0 + m^4 (q_{\nu'}^0)^2}}{\sqrt{p^2 + p m^2 q_{\nu'}^0 + m^4 (q_{\nu'}^0)^2}}$$

R		
a	b	c
0	2	4
2	4	
2		
4		
1	3	
3		
1	2	4
2	4	
3		
1	4	
2		
3		
4		

Tableau 5Aβ

$R_J (J=0,1,2\dots) ; P_J (J=1,2,3\dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'}(l=0) - E_{v''}}{hc}$	0	2	4
$+ r_{\text{eff}}^{\text{eff}}$	2	4	
$+ m (B_{v'} + B_{v''})$	2	4	
$+ m^2 (B_{v'} - B_{v''})$	-	4	

Tableau 5CB

(Voir note du Tableau XXVI, 5C)

	R _j (j=0,1,2,...) ; P _j (j=1,2,3,...)		R	
	a	b	a	b
$\begin{aligned} & \frac{E_{\sigma'}(\sigma =0) - E_{\sigma''}}{hc} \\ & - 2B_{\sigma'} + \frac{1}{2} r_{\ell\ell'}^{\sigma''} \\ & + x_{\ell\ell'} \\ & + \sum_3 (\gamma_{\sigma\ell} + \gamma_{\ell s} + \gamma_{\ell s'}) (\sigma'_s + \frac{d_s}{2}) \\ & + m (B_{\sigma'} + B_{\sigma''}) \\ & + m^2 [B_{\sigma'} - B_{\sigma''} \\ & \quad + 2 \sigma_{\ell\ell'}^{\sigma''} + 4 D_c] \\ & - 4 m^3 D_c \\ & - m^4 (D_{\sigma'} - D_{\sigma''}) \\ & \pm \frac{\delta^+}{ \delta^+ } \sqrt{(\rho' + \frac{r_{\ell\ell'}^{\sigma''}}{2})^2 + 4 m^4 (q_{\ell'}^{\sigma''} + q_{\ell}^{\sigma''})^2} \\ & \pm \frac{\delta^+}{ \delta^+ } \frac{4 m^3 (q_{\ell'}^{\sigma''} + q_{\ell}^{\sigma''})^2}{\sqrt{(\rho' + \frac{r_{\ell\ell'}^{\sigma''}}{2})^2 + 4 m^4 (q_{\ell'}^{\sigma''} + q_{\ell}^{\sigma''})^2}} \\ & \pm \frac{\delta^+}{ \delta^+ } \frac{-(\rho' + \frac{r_{\ell\ell'}^{\sigma''}}{2}) \sum_3 (\epsilon_s - 2 \sigma_{\ell\ell'}^{\sigma''} (\sigma'_s + \frac{d_s}{2}) + 2 m^2 (\rho' + \frac{r_{\ell\ell'}^{\sigma''}}{2}) (-2 D_c + \sigma_{\ell\ell'}^{\sigma''}) - (q_{\ell'}^{\sigma''} + q_{\ell}^{\sigma''})^2 + 4 m^4 (q_{\ell'}^{\sigma''} + q_{\ell}^{\sigma''})^2 + 4 m^6 (q_{\ell'}^{\sigma''} + q_{\ell}^{\sigma''})^2 (p_{22}^{\sigma''} + p_{22}^{\sigma''}))}{\sqrt{(\rho' + \frac{r_{\ell\ell'}^{\sigma''}}{2})^2 + 4 m^4 (q_{\ell'}^{\sigma''} + q_{\ell}^{\sigma''})^2}} \end{aligned}$	0 2 2 4 1 -4 5 - 2 3	2 4 3 2 4	4 4 4	

Tableau 6 A α

$Q_J \quad (J=1,2,3\dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'}(l=0) - E_{v''}(l =1)}{hc}$	0	2	4
$+ B_{v'}$	2	4	
$+ [J(J+1) - 1] (B_{v'} - B_{v''})$	-	4	
$+ 2 q_t^{\text{eff}} J(J+1)$	4		

Tableau 6 A β

$R_J \quad (J=1,2,3\dots) ; P_J \quad (J=1,2,3\dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'}(l=0) - E_{v''}(l =1)}{hc}$	0	2	4
$+ B_{v'}$	2	4	
$+ m (B_{v'} + B_{v''})$	2	4	
$+ (m^2 - 1) (B_{v'} - B_{v''})$	-	4	
$- 2 m (m - 1) q_t^{\text{eff}}$	4		

Tableau 6 C α (Voir note du Tableau xxvi, 3c)

$Q_J \ (J = 1, 2, 3 \dots)$	b		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} (l=0) - E_{v''} (l =1)}{hc}$	0	2	4
$-B_{v'}$	2	4	
$-(B_{v'} - B_{v''})$	-	4	
$+ J(J+1) [B_{v'} - B_{v''}$	-	2	4
$+ 2 q_t^{\frac{1}{2}}$	2	4	
$+ 2 D_e]$	4		
$- J^2(J+1)^2 [D_{v'} - D_{v''}$	-	4	
$- 2 f_{22}^{tJ}]$	4		
$+ 2 x_{e_t l_t}$	2		
$+ 2 \sum_s (y_{e_t l_t}^s + \eta_{ts}) (v_s' + \frac{d_s}{2})$	4		
$+ 2 \frac{p}{ p } \sqrt{p^2 + 4(q_t^0)^2 J^2(J+1)^2}$	2		
$- \frac{p \ 2p \sum_s \bar{v}_s (v_s' + \frac{d_s}{2}) + 4J(J+1) [p D_e + 2(q_t^0)^2] - 8J^2(J+1)^2 q_t^0 \sum_s f_{22}^{ts} (v_s' + \frac{d_s}{2}) - 8J^3(J+1)^3 q_t^0 f_{22}^{tJ}}{ p }$	4		
$\sqrt{p^2 + 4(q_t^0)^2 J^2(J+1)^2}$			

Tableau 6 C.3

$R_J (J=1,2,3\dots) ; P_J (J=2,3,4\dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'}(l=0) - E_{v''}(l=1)}{hc}$	0	2	4
$-B_{v'}$	2	4	
$-(B_{v'} - B_{v''})$	-	4	
$+m [B_{v'} + B_{v''}$	1	3	
$+ 2q_t^{\text{eff}}]$	3		
$+m^2 [B_{v'} - B_{v''}$	-	2	4
$- 2q_t^{\text{eff}}$	2		
$+ 2D_e]$	4		
$- 4m^3 D_e$	3		
$-m^4 [D_{v'} - D_{v''}$	-	4	
$+ 2f_{22}^{\text{tj}}]$	4		
$+ 2x_{\ell_t \ell_t}$	2		
$+ 2 \sum_s (y_{\ell_t \ell_t}^s + \eta_{ts})(v_s' + \frac{d_s}{2})$	4		
$+ 2 \frac{p}{ p } \sqrt{p^2 + 4(q_t^0)^2 m^4}$	2		
$- 8 \frac{p}{ p } \frac{(q_t^0)^2 m^3}{\sqrt{p^2 + 4(q_t^0)^2 m^4}}$	3		
$\frac{p 2p \sum_s \tilde{G}_s (v_s' + \frac{d_s}{2}) + 4m^2 [p D_e + (q_t^0)^2] - 8m^4 q_t^0 \sum_s p_{22}^{\text{ts}} (v_s' + \frac{d_s}{2}) - 8m^6 q_t^0 f_{22}^{\text{tj}}}{ p \sqrt{p^2 + 4m^4 (q_t^0)^2}}$	4		

Tableau 7 A α

$Q_J^{\pm} (J = 2, 3, 4 \dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} (l =2) - E_{v''} (l =1)}{hc}$	0	2	4
$-3B_{v'}$	2	4	
$+ [J(J+1) - 1] (B_{v'} - B_{v''})$	-	4	
$\mp 2 q_t^{\text{eff}} J(J+1)$	4		

Tableau 7 A β

$R_J^{\pm} (J = 1, 2, 3 \dots) ; P_J^{\pm} (J = 3, 4, 5 \dots)$	k		
	a	b	c
$\frac{E_{v'} (l =2) - E_{v''} (l =1)}{hc}$	0	2	4
$-3B_{v'}$	2	4	
$+ m (B_{v'} + B_{v''})$	2	4	
$+ (m^2 - 1) (B_{v'} - B_{v''})$	-	4	
$\mp 2 m (m - 1) q_t^{\text{eff}}$	4		

Tableau 7 C α

Q_J^+ et Q_J^- ($J = 2, 3, 4 \dots$)		k		
		a	b	c
$\frac{E_{v'} (l=2) - E_{v''} (l=1)}{hc}$ $- 3 B_{v'}$ $- (B_{v'} - B_{v''})$ $+ J(J+1) [B_{v'} - B_{v''} + 6 D_e]$ $- J^2(J+1)^2 (D_{v'} - D_{v''})$		0	2	4
Q_J^+		2	4	
$- 2 q_t^{\text{tr}} J(J+1)$ $- 2 f_{22}^{\text{tr}} J^2(J+1)^2$		4		
Q_J^-		2	4	
$- J(J+1) [-q_t^{\text{tr}} + 4 D_e]$ $+ f_{22}^{\text{tr}} J^2(J+1)^2$ $+ 2 B_{v'}$ $- 2 x_{t t_t}$ $- 2 \sum_s (y_{t t_t}^s + \eta_{ts}) (v'_s + \frac{d_s}{2})$ $- 2 \frac{p}{ p } \sqrt{p^2 + 4(q_t^0)^2 J^2(J+1)^2}$ $+ \frac{p 2 p \sum_s (v'_s + \frac{d_s}{2}) + 4 J(J+1) [p D_e + 2 (q_t^0)^2] - 8 J^2(J+1)^2 q_t^0 \sum_s p_{22}^{\text{tr}} (v'_s + \frac{d_s}{2}) - 8 J^3(J+1)^3 q_t^0 f_{22}^{\text{tr}}}{ p \sqrt{p^2 + 4(q_t^0)^2 J^2(J+1)^2}}$		4		
		2	4	
		2		
		4		
		2		
		4		

Tableau 7 C β

R_J^+ et R_J^- ($J=1,2,3,\dots$) ; P_J^+ et P_J^- ($J=3,4,5,\dots$)		h		
		a	b	c
$\frac{E_{v'}(l =2) - E_{v''}(l =1)}{hc}$		0	2	4
$- 3B_{v'}$		2	4	
$- (B_{v'} - B_{v''})$		-	4	
$+ m(B_{v'} + B_{v''})$		1	3	
$+ m^2 [B_{v'} - B_{v''}$		-	2	4
$+ D_e]$		4		
$- 4m^3 D_e$		3		
R_J^+, P_J^+		2	4	
$- m^2 [2q_t^{\text{eff}}$		4		
$+ 4D_e]$		3		
$+ 2q_t^{\text{eff}} m$		4		
$- 2f_{22}^{\text{eff}} m^4$		2	4	
$+ 2B_{v'}$		2		
$- 2x_{t,t,t}$		2		
$- 2 \sum_s (y_{t,t,t}^s + \eta_{ts})(v_s' + \frac{d_s}{2})$		4		
$- 2 \frac{p}{ p } \sqrt{p^2 + 4(q_t^0)^2} m^4$		2		
$+ 8 \frac{p}{ p } \frac{(q_t^0)^2 m^3}{\sqrt{p^2 + 4(q_t^0)^2} m^4}$		3		
$+ \frac{p \sum_s \gamma_s (v_s' + \frac{d_s}{2}) + 4m^2 [p D_e + (q_t^0)^2] - 8m^4 q_t^0 \sum_s f_{22}^{\text{ts}} (v_s' + \frac{d_s}{2}) - 8m^6 q_t^0 f_{22}^{\text{ts}}}{\sqrt{p^2 + 4m^4 (q_t^0)^2}}$		4		
R_J^-, P_J^-		2		
$+ 2q_t^{\text{eff}} m^2$		3		
$- 2q_t^{\text{eff}} m$		4		
$+ 2f_{22}^{\text{eff}} m^4$				

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons effectué le calcul des énergies de vibration-rotation des molécules appartenant aux groupes de symétrie C_{4v} et D_{2d} d'une part, C_{3v} et D_{3h} d'autre part. Pour cela, il nous a fallu faire une étude des éléments matriciels pour chaque groupe, afin d'écrire la matrice hamiltonienne. Cette matrice a ensuite été réduite puis diagonalisée pour divers états et nous avons obtenu des expressions donnant les niveaux d'énergie de vibration-rotation. La façon dont a été conduit le calcul nous a alors permis de calculer les fréquences des transitions de vibration-rotation au quatrième ordre d'approximation et les fréquences de rotation pure au sixième ordre d'approximation.

Les résultats du présent travail ainsi que ceux de la thèse de G.TARRAGO ont été obtenus grâce à des méthodes issues directement du formalisme décrit par H.H.NIELSEN et G.AMAT. Ce formalisme avait en effet pour but de définir une méthode systématique permettant de calculer, à des ordres élevés d'approximation, les niveaux d'énergie de n'importe quelle molécule polyatomique.

Il est maintenant nécessaire d'analyser d'un point de vue critique le parti que l'on peut tirer des tableaux donnant les expressions théoriques des énergies et des fréquences de transition.

Rappelons alors que notre calcul des niveaux d'énergie est fondé sur certaines hypothèses qu'il est impératif de garder en mémoire et qui ne peuvent être justifiées qu'à postériori.

Tout d'abord il est supposé qu'il n'existe pas de résonance accidentelle, c'est-à-dire que les niveaux vibrationnels sont bien séparés les uns des autres. Dans le cas contraire, notre calcul n'est plus valable mais la comparaison des spectres expérimentaux et théoriques permet néanmoins assez souvent de localiser et de définir la résonance perturbatrice. D'autre part, nous avons supposé que la fonction potentielle pouvait être développée en série ce qui n'est pas le cas pour toutes les molécules. Enfin, nous avons fait usage de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER qui, justifiée dans les états électroniques de base, ne l'est plus quand le moment angulaire du cortège électronique est différent de zéro.

Ces restrictions étant établies, quelles sont l'utilité et l'utilisation des expressions théoriques des énergies et fréquences calculées en utilisant un hamiltonien développé jusqu'au terme $h_4^\dagger$.

Pour certaines études expérimentales existantes portant sur des molécules simples (CO_2 , HCN , ...) il est de fait que des résultats théoriques limités au second ou au troisième ordre ne permettent pas une analyse parfaite des spectres expérimentaux, compte tenu de la précision de ces derniers. De plus, il est évident que le développement accéléré des méthodes spectroscopiques (mise au point de spectrographes à transformée de Fourier, spectroscopie interférentielle, etc...) va permettre d'obtenir une grande quantité de mesures très précises, pour de nombreuses molécules simples. Il est alors aisé de constater que pour interpréter des effets spectraux inattendus, on a souvent été amené à introduire dans l'expression des énergies des termes correctifs attribués au terme $h_4^\dagger$ de l'hamiltonien, mais ceci était fait de manière empirique et parfois, des termes de même importance que ceux qu'on introduisait étaient oubliés ou négligés. Les calculs

théoriques systématiques, au quatrième ordre d'approximation, sont là pour ôter à la recherche d'un effet d'ordre élevé l'aspect aléatoire qu'elle pourrait revêtir.

Montrons donc comment certains effets décelés dans des spectres expérimentaux peuvent être expliqués par l'intervention de termes correctifs provenant de $h_4^\dagger$. Dans nos exemples, nous nous limiterons aux molécules linéaires qui jusqu'à présent ont fourni les résultats de plus grande précision et pour lesquelles les expressions théoriques sont relativement simples.

Analyses vibrationnelles

C'est probablement pour la molécule de gaz carbonique CO_2 que les résultats expérimentaux sont actuellement les plus précis. C.P.COURTOY [25], dans une étude très complète de $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2$ et $^{13}\text{C } ^{16}\text{O}_2$ était arrivé à la conclusion qu'il était nécessaire de tenir compte des corrections vibrationnelles issues de $h_4^\dagger$ pour interpréter correctement les valeurs de certains centres de bandes, connus avec précision.

Les travaux récents de A.CHEDIN et Z.CIHLA [27] ont confirmé cette idée et nous rappelons à cette occasion les remarques faites par ces auteurs. Les résultats expérimentaux utilisés sont d'une part limités en nombre et d'autre part sont de précision variable ; par conséquent on ne peut espérer obtenir systématiquement des valeurs précises pour tous les coefficients vibrationnels du quatrième ordre. Il est donc raisonnable de déterminer ceux des coefficients (certains $y_{ss's''}$ et $y_{sl_t l_t}$ en l'occurrence) dont l'influence sur la norme définie dans le programme de calcul est prépondérante. Le rôle apparent des divers coefficients dépend entre autres choses du jeu de niveaux expérimentaux dont on dispose. Cette méthode réaliste tient compte du fait que jusqu'à présent la précision d'ensemble sur les valeurs expérimentales des centres de bandes n'est pas suffisante pour déterminer les valeurs exactes de tous les coefficients $y_{ss's''}$ et $y_{sl_t l_t}$. Utilisant donc des critères d'importance pour le rôle de ces coefficients,*

* De plus, il a été tenu compte d'un élément de couplage du quatrième ordre non diagonal en v_s qui jusque-là avait été négligé.

A.CHEDIN et Z.CIHLA ont interprété les spectres de $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2$ et $^{13}\text{C } ^{16}\text{O}_2$ avec un excellent accord, déterminant des valeurs significatives pour les coefficients y_{111} , y_{122} , y_{133} et $y_{2l_t l_t}$. Depuis ce travail, les résultats expérimentaux de P.CONNES [28] lors de l'étude de l'atmosphère de la planète Vénus ont permis d'obtenir une meilleure connaissance des termes de degré trois par rapport aux nombres quantiques vibrationnels.

Analyses rotationnelles

Les contributions rotationnelles à l'énergie provenant de h_4^+ dépendent du nombre quantique de rotation J et éventuellement des nombres quantiques vibrationnels. Leur influence se traduit généralement par de faibles corrections aux constantes spectroscopiques définies dans les calculs d'approximation d'ordre inférieur et la forme du terme correctif dépend évidemment de l'opérateur $r^i P^j$ responsable.

Les constantes concernées par ces corrections

sont essentiellement la constante d'inertie (coefficient des termes rotationnels de l'énergie fonctions de $J(J+1)$), la constante de distorsion centrifuge (coefficient des termes de l'énergie fonctions de $J^2(J+1)^2$) et la constante de dédoublement du type- ℓ rotationnel.

- Corrections à la constante d'inertie.

La valeur effective B^{eff} de la constante d'inertie déterminée par un calcul du second ordre contient des termes du 1^{er} degré par rapport aux nombres quantiques vibrationnels. Si l'on tient compte du terme $h_4^{\dagger}$ du développement de l'hamiltonien, de nouveaux termes correctifs apparaissent. L'opérateur P^2 fournit une correction ΔB_0 constante à B^{eff} , l'opérateur $r^4 P^2$ donne lieu à des corrections du second degré par rapport aux nombres quantiques vibrationnels, corrections que l'on écrit :

$$\sum_{s < s'} \gamma_{ss'} (v_s + \frac{d_s}{2}) (v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2}) + \sum_{t < t'} \gamma_{t_t t_t'} l_t l_{t'}$$

Les valeurs des coefficients $\gamma_{ss'}$ et $\gamma_{t_t t_t'}$ ont été déterminés pour de nombreuses molécules, CO_2 [26] ,

N_2O [29] , HCN [30] , [31] [32] et si les valeurs varient sensiblement d'un auteur à l'autre, il n'en reste pas moins que les ordres de grandeur restent très voisins.

Notons alors que très souvent, la valeur de B^{eff} est en plus modifiée par des perturbations diverses, essentielles comme le dédoublement du type- ℓ , ou accidentelles comme certaines résonances vibrationnelles.

- Corrections à la constante de distorsion centrifuge.

Cette constante apparaît lors du calcul du second ordre. L'apparition de termes correctifs issus de l'opérateur $r^2 \cdot p^4$ de $h_4^\dagger$ a pour effet d'introduire dans la valeur effective D^{eff} de la constante des termes vibrationnels de la forme $\sum_s \beta_s (v_s + \frac{d_s}{2})$. Comme la constante d'inertie, D^{eff} peut contenir d'autres termes dépendant des v_s et d'origines différentes (résonance du type- ℓ , résonance de Fermi), termes dont l'importance peut masquer l'effet des corrections de $h_4^\dagger$. Dans les états vibrationnels $v_t = 0$ et $v_t = 1$ ces causes supplémentaires de correction sont absentes.

L'expression des coefficients β_s en fonction des paramètres moléculaires a été calculée par M.H.ANDRADE

et J.RAMADIER [33] dans le cas des molécules linéaires triatomiques symétriques et les résultats numériques ont alors montré que les valeurs des β_s étaient de l'ordre des erreurs expérimentales actuelles, ce qui explique le manque d'information sur ces coefficients.

- Corrections du sixième degré par rapport à J .

A l'issu de notre calcul au quatrième ordre d'approximation un terme nouveau apparaît du sixième degré en J , issu de l'opérateur P^6 de $h_4^\dagger$. Ce terme, $H J^3(J+1)^3$, peut éventuellement être considéré comme une correction dépendant de J à la constante de distorsion centrifuge et se traduit alors par la non linéarité de la courbe donnant $D^{\text{eff}}/J^2(J+1)^2$ en fonction de J . L'expression de H en fonction des paramètres moléculaires a été calculée par J.RAMADIER et G.AMAT [34] pour les molécules linéaires triatomiques symétriques. Jusqu'à présent les mesures expérimentales n'ont permis de déceler ces corrections du sixième ordre que pour une molécule asymétrique telle que H_2O .(En fait, il existe dans ce cas plusieurs termes du sixième degré par rapport aux nombres quantiques J et K issus de l'opérateur P^6 de $h_4^\dagger$, avec des coefficients différents).

- Corrections à la constante de dédoublement du type- l .

Quand on tient compte de tous les termes du développement de $h^\dagger$ jusqu'à $h_4^\dagger$ inclus, l'élément matriciel non diagonal responsable du dédoublement rotationnel du type- l doit être écrit :

$$\langle l_t | h_2^\dagger | l_t^{\pm 2} \rangle = hc \, q_t \left[J(J+1) - l_t(l_t \pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left[J(J+1) - (l_t \pm 1)(l_t \pm 2) \right]^{\frac{1}{2}} \\ \left[(v_t \pm l_t + 2)(v_t \mp l_t) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{avec } q_t = q_t^0 + f_{22}^{tj} J(J+1) + \sum_s f_{22}^{ts} (v_s + \frac{d_s}{2})$$

Dans le cas d'un dédoublement dans un état vibrationnel $v_t = 1$ la différence des énergies ΔE des deux niveaux dédoublés est alors égale à $4q_t J(J+1)$.

La dépendance par rapport aux nombres quantiques v_s de q_t est depuis longtemps un fait acquis.

Dès 1953, DOUGLAS et SHARMA [30], étudiant le spectre de l'acide cyanhydrique entre $2,5 \mu$ et 5μ admettent des valeurs différentes de q_t pour les états v_2 et $v_2 + 3v_3$. Le même effet de dépendance de la constante de

dédoublément du type- l vis à vis des nombres quantiques de vibration autres que celui de la vibration dégénérée v_t excitée est ensuite rencontré par SHEARER-WIGGINS-GUENTHER et RANK [35] pour la molécule d'oxyde azoteux. Des études quantitatives sont par la suite effectuées essentiellement sur HCN [30] [32] et sur N_2O [35].

Récemment, MORINO et NAKAGAWA [36] ont calculé l'expression de la constante q_t de dédoublement du type- l en fonction des constantes quadratiques, cubiques et quatriques du potentiel pour les molécules linéaires X-Y-Z, utilisant pour cela un hamiltonien développé jusqu'à $h_4^{\dagger}$. Ce travail a permis aux auteurs de déterminer des valeurs théoriques des coefficients intervenant dans la dépendance vibrationnelle de q_t . Leurs résultats numériques sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement d'une part par MAKI et BLAINE [32] pour HCN et MAKI, PLYLER et THIBAUT [37] pour DCN, d'autre part par TIDWELL, PLYLER, BENEDICT [38] ainsi que GROSSO et MCCUBBIN [39] pour N_2O .

La dépendance en J de q_t a de même attiré depuis longtemps l'attention des expérimentateurs. Dès 1950 SHULMAN et TOWNES [40], étudiant le spectre micro-onde de HCN, observent des transitions directes, avec $\Delta J = 0$, entre les deux niveaux d'un doublet du type- l . Ils remarquent alors que les valeurs de la constante q_t de dédoublement mesurées pour $J = 8, 10$ et 12 sont légèrement différentes et varient en fonction de J . De nouvelles mesures, portant toujours sur HCN en microondes, sont ensuite effectuées par WEATHERLY et WILLIAMS [41] qui arrivent à des conclusions similaires confirmées par la suite par un calcul théorique de H.H.NIELSEN [42]. Certains auteurs ont pris en considération la dépendance rotationnelle de q_t dans l'interprétation de spectres infrarouges mais il est évident que c'est en microondes que cet effet est le plus facilement observable et que de ce domaine doivent provenir les meilleures études quantitatives.

Après l'ensemble des travaux constitué par la thèse de G.TARRAGO et la présente étude, associés aux diverses études sur les résonances vibrationnelles ou rotationnelles, nous espérons que, pour ce qui est des molécules simples les plus courantes (mises à part les toupies sphériques) la recherche d'un effet d'ordre élevé expliquant les détails d'un spectre sera rendue plus aisée. Nous pensons de plus avoir tenu compte de corrections suffisamment faibles pour que, malgré l'avance rapide des techniques instrumentales, nos résultats puissent venir en aide aux expérimentateurs pendant quelques années à venir.

Nous témoignons de notre gratitude à Monsieur le Professeur AMAT qui a bien voulu diriger ce travail et nous guider dans le délicat travail de la rédaction.

De même nous remercions vivement Madame TARRAGO dont la connaissance des problèmes auxquels nous nous sommes heurté a rendu les remarques particulièrement profitables.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.H.NIELSEN, Rev. Mod. Phys., V.23, n°2, 1951
- [2] M.GOLDSMITH, G.AMAT, H.H.NIELSEN, J. Chem. Phys., V.24, n°6, 1956
M.GOLDSMITH, H.H.NIELSEN, J. Chem. Phys., V.27, n°4, 1957
G.AMAT, H.H.NIELSEN, J. Chem. Phys., V.27, n°4, 1957
G.AMAT, H.H.NIELSEN, J. Chem. Phys., V.29, n°3, 1958
- [3] S.MAES, Thèse, Paris, 1959
- [4] S.K.KURTZ, Thèse, Ohio State Univ., 1960
- [5] G.TARRAGO, Thèse, Paris, 1965
- [6] I.M.MILLS, W.I.SMITH, J.L.DUNCAN, J. Mol. Spec., V.16, n°2, 1965
- [7] NGUYEN-VAN THAN, Thèse, Paris, 1967
- [8] E.B.WILSON, J.B.HOWARD, J. Chem. Phys., V.4, p.262, 1936
- [9] B.T.DARLING, D.M.DENNISON, Phys. Rev., V.57, p.128, 1940
- [10] W.H.SHAFER, H.H.NIELSEN, L.H.THOMAS, Phys. Rev., V.56, p.895, 1939
- [11] G.AMAT, H.H.NIELSEN, J. Chem. Phys., V.36, n°7, 1962
- [12] G.AMAT, M.PIMBERT, J. Mol. Spec., V.16, n°2, 1965
- [13] G.AMAT, C.R. Ac. Sc., V.250, p.1439, 1960
- [14] G.AMAT, H.H.NIELSEN, G.TARRAGO, M.GOLDSMITH, M.L.GRENIER - BESSON, S.K.KURTZ, P.KUPECEK, Higher order Rotation- Vibration Energies of Polyatomic Molecules (A paraître, M.Dekker Inc., N.-Y.).

- [15] G.HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, V.II, Van Nostrand, N.-Y. , 1945
- [16] J.T.HOUGEN, J. Chem. Phys., V.37, p.1433, 1962
J.T.HOUGEN, J. Chem. Phys., V.38, p.1167, 1963
- [17] L.HENRY, G.AMAT, Cah. Phys., n°118, p.239, 1960
- [18] O.KLLIN, Zeits. Phys., p.730, 1929
- [19] W H SHAFFER, Rev. Mod. Phys., V.16, p.245, 1944
- [20] P.KUPECEK, J. Phys. Rad., t.25, p.831, 1964
- [21] U.A.JAHN, E.TELLER, Proc. Roy. Soc., A.161, p.220, 1937
- [22] A.SAYVETZ, J.Chem.Phys., V.7, p.282, 1939
- [23] G.AMAT, G.POUSSIGUE, à paraître
- [24] G.AMAT, L.HENRY, Cah.Phys., V.95, p.273, 1958
- [25] C.P.COURTOY, Can.Journ. Phys., V.35, p.608, 1957
- [26] C.P.COURTOY, Thèse, Louvain 1959
- [27] A.CHEDIN, Z.CIHLA, Cah.Phys., p.129, 1967
- [28] P.CONNES, à paraître
- [29] E.D.TIDWELL, E.K.PLYLER, J.Opt.Soc., V.50, p.1243, 1960
- [30] A.E.DOUGLAS, D.SHARMA, J.Chem.Phys., V.21, p.448, 1953
- [31] D.H.RANK, G.SKORINKO, D.P.EASTMAN, T.A.WIGGINS, J.Opt.Soc., V.50, p.421, 1960
- [32] A.G.MAKI, L.R.BLAINE, J.Mol.Spectr., V.12, p.45, 1964
- [33] M.H.ANDRADE, J.RAMADIER, Journ.Phys. V.26, p.246, 1965

- [34] J. RAMADIER, G. AMAT, Jour. Phys., V.19, p.65, 1958
- [35] J. N. SHLEAHER, T. A. WIGGINS, A. H. GUENTHER, D. H. RANK,
J. Chem. Phys., V.25, p.724, 1956
- [36] Y. MORINO, T. NAKAGAWA, J. Chem. Phys. V.44, p.841, 1966
- [37] A. G. MAKI, E. K. PLYLER, R. THIBAUT, J. Opt. Soc., V.54, N°7, 1964
- [38] E. D. TIDWELL, E. K. PLYLER, W. S. BENEDICT, J. Opt. Soc., V.50, N°12,
1960
- [39] R. P. GROSSO, T. K. McCUBBIN, J. Mol. Spectr., V.13, p.240, 1964
- [40] R. G. SHULMAN, C. H. TOWNES, Phys. Rev., V.77, p.421, 1950
- [41] T. L. WEATHERLY, D. WILLIAMS, Phys. Rev., V.87, p.517, 1952
- [42] H. H. NIELSEN, Journ. Phys., V.15, p.601, 1954

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

8, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT

THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : KUPECEK

Prénoms : Philippe

Né (e) le 2 Janvier 1940 à PARIS Dép^t Seine

SUJETS

1ère THESE : " Fréquences théoriques des transitions de rotation pure et de vibration-rotation pour les molécules à symétrie quaternaire et les molécules linéaires."

2e THESE (Propositions faites par la Faculté) :
" Contribution à l'étude des effets non linéaires dans les halogénures cuivreux."

Vu et approuvé

Paris, le 6 Mai 1970

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris



[Signature]

